TOME 15. N° 4. AVRIL 1954.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE SUPERFICIELLE ET SURSTRUCTURES D'ORIENTATION

Par M. LOUIS NÉEL,

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.

Sommaire. — Dans la première partie de ce Mémoire, on propose de considérer l'énergie magnétocristalline et magnétoélastique d'un corps ferromagnétique comme la somme de termes élémentaires relatifs chacun à une liaison, c'est-à-dire à un couple de deux atomes proches voisins. Sur cette base, on développe la théorie de la magnétostriction et de l'anisotropie magnétocristalline et, de sa comparaison avec les résultats expérimentaux, on déduit les valeurs des paramètres qui caractérisent l'énergie de liaison. Des mêmes prémices, on déduit qu'il doit exister dans les corps ferromagnétiques, une *énergie d'anisotropie superficielle*, dépendant de l'orientation de l'aimantation spontanée par rapport à la surface et ne présentant d'ailleurs aucun rapport avec le phénomène classique de champ démagnétisant de forme. Cette énergie de surface, de l'ordre de 0,1 à 1 erg/cm², est susceptible de jouer un rôle important dans les propriétés des substances ferromagnétiques dispersées en éléments de dimensions inférieures à 100 Å.

Dans la seconde partie, on montre, en adoptant le point de vue précédent, que dans les solutions solides ferromagnétiques à deux constituants au moins, traitées à chaud dans un champ magnétique, les atomes proches voisins d'un atome donné doivent se répartir d'une façon anisotrope autour de ce dernier et donner naissance à une *surstructure d'orientation*. Par trempe, cette surstructure est susceptible de se conserver en faux équilibre à basse température et se manifeste par l'apparition d'une anisotropie magnétique de caractère uniaxial. Les phénomènes sont précisés par le calcul, notamment le rôle de la concentration, dans le cas de différents réseaux cubiques simples et dans le cas d'une substance isotrope par compensation. L'anisotropie calculée est de l'ordre de 10^3 à 10^5 ergs/cm², mais paraît dépasser largement ces valeurs dans des cas exceptionnels. Cette théorie rend compte des propriétés des ferronickels traités à chaud dans un champ magnétique et, en particulier, des monocristaux de permalloy. On suggère le rôle possible de ces effets dans l'alnico V et les ferrites de cobalt orientés.

Dans une troisième partie, on montre que l'on peut créer une surstructure d'orientation dans une solution solide quelconque au moyen d'une déformation élastique à chaud et la conserver par trempe. Si la solution solide est ferromagnétique, les surstructures ainsi créées donnent naissance à une anisotropie magnétique de caractère uniaxial. En s'appuyant sur une théorie sommaire des propriétés élastiques des solutions solides développée à cet effet, le phénomène est soumis au calcul : on trouve des anisotropies de 10^4 ergs/cm³ pour des tensions de 10 kg/mm², dans le cas des ferronickels. On propose d'interpréter par la création de telles surstructures l'anisotropie magnétique uniaxiale des ferronickels quasi unicristallins laminés à froid, la déformation plastique permettant aux atomes de prendre la répartition d'équilibre correspondant au système des tensions appliquées. Dans les ferronickels polycristallins laminés ou étirés, l'anisotropie est de signe contraire à la précédente; on propose de l'expliquer selon le même mécanisme que les phénomènes de restauration après fluage.

Introduction.

1. Dans ce Mémoire, nous nous proposons d'attirer l'attention sur deux nouvelles manifestations des forces magnétocristallines qui règnent dans une substance ferromagnétique : l'énergie magnétocristalline de surface et les surstructures d'orientation. L'existence même de ces deux phénomènes paraît incontestable, mais il importe d'en évaluer l'ordre de grandeur d'une façon aussi exacte que possible. A cet effet, nous avons été amenés à développer une théorie de la magnétostriction et de l'anisotropie magnétique qui diffère notablement de la théorie classique. Notre procédé n'a pas la rigueur formelle de la méthode classique mais nous précisons bien qu'il n'est pas dans notre intention d'étudier la magnétostriction et l'anisotropie pour elles-mêmes, mais simplement d'évaluer la grandeur de certaines forces interatomiques qui entrent en jeu dans ces phénomènes.

Prenons par exemple un cristal cubique, rapporté à trois axes rectangulaires de coordonnées, paral-

lèles aux axes quaternaires; soit β_1, β_2, β_3, les cosinus directeurs fixant l'orientation de l'aimantation spontanée J_s et A_{ij} les composantes du tenseur de déformation élastique. De simples considérations de symétrie permettent de montrer que si l'on se limite aux termes du second ordre en β_1, β_2, β_3, la densité D_m d'énergie magnétique du système, liée à l'orientation de l'aimantation spontanée, doit avoir la forme

$$D_m = K\sum{}' \beta_i^2\beta_j^2 + B_1\sum \beta_i^2 A_{ii} + 2B_2\sum{}' \beta_i\beta_j A_{ij}, \quad (1)$$

où K, B_1 et B_2 sont trois coefficients caractéristiques de la substance. Dans cette formule, comme dans toutes celles que nous écrirons dans la suite, le signe $\sum$ indique une somme relative aux trois valeurs 1, 2 et 3 de l'indice i et aux trois valeurs 1, 2 et 3 de l'indice j, si il existe : il s'agit donc d'une somme à trois ou neuf termes. Au contraire, le signe $\sum'$ qui se rapporte toujours à deux indices, ne contient que trois termes correspondant respectivement aux trois combinaisons 1-2, 2-3 et 3-1 de i et de j.

La relation (1) constitue le point de départ de la théorie classique, comme on la trouve exposée, par exemple, dans un article de Kittel [1].

En écrivant, d'autre part, l'expression $D_{\text{él}}$ de la densité d'énergie élastique,

$$D_{\text{él}} = \frac{C_1}{2}\sum{}^2 A_{ii} + C_2\sum A_{ii}^2 + 2C_3\sum{}' A_{ij}^2, \quad (2)$$

où C_1, C_2, C_3 sont les constantes élastiques, on dispose ainsi des éléments nécessaires pour développer une théorie cohérente de l'anisotropie magnétique, de la magnétostriction et du rôle des tensions mécaniques. Cette théorie, essentiellement formelle, est sans doute rigoureuse mais présente l'inconvénient de laisser échapper des aspects importants de ces phénomènes de couplages magnétocristallins.

Nous allons développer une autre méthode consistant à considérer l'énergie magnétique du système comme la somme d'une série de termes relatifs chacun à une *liaison*, c'est-à-dire aux actions qui s'exercent entre atomes pris deux à deux. On peut évidemment objecter à cette méthode le fait que très probablement ces énergies élémentaires ne sont pas additives : soit, par exemple, trois atomes A, B et C, la partie de l'énergie du couple AB qui est liée à l'orientation de J_s doit dépendre également de la nature et de la position de l'atome C. C'est vrai, mais des objections analogues peuvent être élevées contre la théorie du ferromagnétisme proprement dit ou la théorie de l'ordre-désordre dans les solutions solides qui emploient toutes deux des méthodes du même genre : cela n'empêche pas ces théories d'être utiles.

I. Magnétostriction, anisotropie magnétique de volume et de surface.

2. Expression de l'énergie de liaison. — L'énergie élémentaire d'interaction $w(r, \varphi)$ doit être une fonction de la distance r des deux atomes qui constituent la liaison et de l'angle φ que fait l'aimantation spontanée J_s avec la ligne joignant les centres des deux atomes. Cette énergie peut se développer en série sous la forme

$$w = g_1(r)P_2(\cos\varphi) + g_2(r)P_4(\cos\varphi) + \ldots, \quad (3)$$

où les P_n sont les polynomes de Legendre d'indice n et où les coefficients $g_n(r)$ ne dépendent que de r.

Comme les deux atomes de la liaison possèdent chacun un moment magnétique μ, parallèle à J_s, le coefficient $g_1(r)$ contient nécessairement le terme $-\frac{3\mu^2}{r^3}$ correspondant au couplage magnétique dipolaire. On sait depuis longtemps que ce couplage magnétique dipolaire est beaucoup trop faible pour expliquer l'anisotropie et la magnétostriction observées [3] : $g_1(r)$ doit donc contenir d'autres termes, dont l'origine, encore aujourd'hui très controversée, est probablement liée au couplage spin-orbite. On sait seulement que ces termes doivent décroître avec la distance plus rapidement que $\frac{1}{r_3}$ de sorte que, dans la première approximation envisagée dans ce Mémoire, il suffit de ne tenir compte que des interactions entre couples d'atomes proches voisins. Remarquons en passant que cette approximation n'est pas légitime pour le couplage magnétique dipolaire qui correspond à des interactions à grand rayon d'action et qui donne naissance de ce fait au champ démagnétisant de forme.

Finalement, en désignant par r_0 la distance qui sépare dans le cristal deux atomes proches voisins et en posant $r = r_0 + \delta r$, l'énergie élémentaire w s'écrit sous la forme

$$w = \left(-\frac{3\mu^2}{r^3} + l + m\,\delta r\right)\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right) + (q + s\,\delta r)\left(\cos^4\varphi - \frac{30}{35}\cos^2\varphi + \frac{3}{35}\right), \quad (4)$$

en se limitant aux termes du premier ordre en δr et en désignant par l, m, q, s quatre coefficients fonction de r_0. C'est cette expression (4) que nous prenons comme point de départ de la théorie.

3. L'énergie magnétique du cristal déformé. — Pour calculer la magnétostriction, il est d'abord nécessaire de déterminer la variation de l'énergie magnétique correspondant à une déformation définie par le tenseur A_{ij}. Considérons, ici comme dans toute la suite, un cristal initialement cubique; choisissons un atome quelconque comme origine avec trois axes rectangulaires de coordonnées O xyz parallèles aux axes quaternaires. La position d'un atome proche

voisin de l'atome origine est définie par les cosinus directeurs α_1, α_2, α_3, de la droite qui joint l'origine au centre de cet atome. Après déformation, la position de l'atome est définie par les nouveaux cosinus directeurs :

$$\left.\begin{aligned} \alpha'_1 &= c(\alpha_1 + A_{11}\alpha_1 + A_{12}\alpha_2 + A_{13}\alpha_3), \\ \alpha'_2 &= c(\alpha_2 + A_{21}\alpha_1 + A_{22}\alpha_2 + A_{23}\alpha_3), \\ \alpha'_3 &= c(\alpha_3 + A_{31}\alpha_1 + A_{32}\alpha_2 + A_{33}\alpha_3), \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

où le coefficient c, défini par la condition

$$\alpha'^2_1 + \alpha'^2_2 + \alpha'^2_3 = 1,$$

est donné en première approximation par la relation

$$c = 1 - \sum A_{ij}\alpha_i\alpha_j. \tag{6}$$

La variation δr de la distance à l'origine de l'atome considéré est

$$\delta r = r_0 \sum A_{ij}\alpha_i\alpha_j. \tag{7}$$

La variation $\delta \cos^2\varphi$ de $\cos^2\varphi$ est donnée, d'autre part, par

$$\begin{aligned} \delta \cos^2\varphi &= \sum{}^2 \alpha'_i \beta_i - \sum{}^2 \alpha_i\beta_i \\ &= 2\sum \alpha_i\beta_i \sum{}' A_{ij}\beta_i\alpha_j - 2\sum{}^2 \alpha_i\beta_i \sum A_{ij}\alpha_i\alpha_j, \end{aligned} \tag{8}$$

en désignant par β_1, β_2, β_3, les cosinus directeurs de la direction de l'aimantation spontanée J_s.

Compte tenu des valeurs précédentes, la variation δw de l'énergie w s'écrit en ne retenant que les termes principaux en l et en m :

$$\delta w = l\,\delta \cos^2\varphi + m\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right)\delta r. \tag{9}$$

Ce qui nous intéresse d'ailleurs est la valeur moyenne δw_m relative à toutes les positions possibles de l'atome voisin par rapport à l'atome origine. Dans cette moyenne, prise ainsi par rapport aux α_i, ne subsistent que les termes où figurent des puissances paires de chacun des α_i. Le tableau I rassemble les valeurs moyennes, relatives aux systèmes cubiques les plus simples, des différents produits des α_i qui seront nécessaires dans la suite de ce travail.

TABLEAU I.

Notation.	Répartition isotrope des liaisons.	Cube simple $n = 6$.	Cube centré $n = 8$.	Cube à faces centrées $n = 12$.
$s_2 = \overline{\alpha_i^2}$	1/3	1/3	1/3	1/3
$s_4 = \overline{\alpha_i^4}$	1/5	1/3	1/9	1/6
$s_{22} = \overline{\alpha_i^2\alpha_j^2}$	1/15	0	1/9	1/12
$s_6 = \overline{\alpha_i^6}$	1/7	1/3	1/27	1/12
$s_{42} = \overline{\alpha_i^4\alpha_j^2}$	1/35	0	1/27	1/24
$s_{222} = \overline{\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2}$	1/105	0	1/27	0

De la valeur moyenne δw_m relative à une liaison, on déduit la variation D'_m de la densité d'énergie magnétique en multipliant δw_m par le nombre $\frac{nN_a}{2V}$ des liaisons contenues dans 1 cm³, en veillant à ne pas les compter deux fois : n est le nombre des proches voisins, N_a le nombre d'Avogadro et V le volume atomique. Tous calculs faits, on trouve

$$D'_m = B_1 \sum A_{ii}\beta_i^2 + 2B_2 \sum{}' A_{ij}\beta_i\beta_j + B_3 \sum A_{ii}, \tag{10}$$

et les trois coefficients B_1, B_2, B_3 sont donnés par les relations suivantes :

$$\left.\begin{aligned} B_1 &= \frac{nN_a}{2V}[2l(s_{22} + s_2 - s_4) + mr_0(s_4 - s_{22})], \\ B_2 &= \frac{nN_a}{2V}[2l(s_2 - 2s_{22}) + 2mr_0 s_{22}], \\ B_3 &= \frac{nN_a}{2V}(mr_0 - 2l)s_{22}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

A part le terme en $A_{11} + A_{22} + A_{33}$ qui correspond à une dilatation homogène, indépendante de l'orientation β_1, β_2, β_3, de J_s, et qui ne nous intéresse pas ici, on retrouve les deux derniers termes de la relation (1) dont la forme avait été posée *a priori* pour définir D_m.

4. Calcul de la magnétostriction. — Le calcul est classique [1]. On minimise, par rapport aux composantes A_{ij}, l'énergie totale, égale à la somme de l'énergie magnétique D'_m donnée en (10) et de l'énergie élastique $D_{él}$ donnée en (2). En négligeant un terme indépendant de l'orientation de J_s, on obtient

$$A_{ii} = -\frac{B_1\beta_i^2}{2C_2}, \qquad A_{ij} = -\frac{B_2\beta_i\beta_j}{2C_3}. \tag{12}$$

L'expression de la magnétostriction dans la direction γ_1, γ_2, γ_3 est donnée par

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \sum A_{ij}\gamma_i\gamma_j, \tag{13}$$

soit finalement

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\sum \beta_i^2\gamma_i^2 - \frac{1}{3}\right) + 3\lambda_{111}\sum{}' \beta_i\beta_j\gamma_i\gamma_j. \tag{14}$$

Les constantes λ_{100} et λ_{111}, respectivement égales aux magnétostrictions longitudinales suivant les axes quaternaire et ternaire, possèdent les valeurs

$$\lambda_{100} = -\frac{B_1}{3C_2}, \qquad \lambda_{111} = -\frac{B_2}{3C_3}. \tag{15}$$

C'est ainsi que dans le système du cube à faces centrées, on obtient

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{100} &= -\frac{nN_a}{72VC_2}(6l + mr_0), \\ \lambda_{111} &= -\frac{nN_a}{36VC_3}(2l + mr_0). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Inversement, connaissant les valeurs expérimentales des deux magnétostrictions longitudinales principales λ_{100} et λ_{111}, on peut en déduire les valeurs des deux constantes fondamentales $N_a l$ et $N_a m r_0$; c'est ainsi que l'on obtient pour le cube à faces centrées :

$$\left.\begin{aligned} \frac{nN_a l}{2V} &= \frac{9}{2}(C_3\lambda_{111} - 2C_2\lambda_{100}), \\ \frac{nN_a m r_0}{2V} &= 9(2C_2\lambda_{100} - 3C_3\lambda_{11}). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

C'est d'ailleurs dans la possibilité d'obtenir ainsi l'ordre de grandeur des deux constantes l et m que réside l'intérêt principal de cette théorie de la magnétostriction. Pour le nickel, en admettant les valeurs

$$\lambda_{100} = -54.10^{-6}, \qquad \lambda_{111} = -27.10^{-6};$$
$$C_2 = 0{,}45.10^{12}, \qquad C_3 = 1{,}185.10^{12}; \qquad V = 6{,}55\ \text{cm}^3,$$

on en déduit finalement

$$N_a l = 0{,}8.10^8\ \text{ergs}, \qquad N_a m r_0 = 4{,}6.10^8\ \text{ergs}.$$

5. **Extension de la théorie aux solutions solides.** — Les considérations précédentes s'étendent facilement aux solutions solides métalliques. S'il s'agit, par exemple, d'une solution solide à deux constituants A et B, de concentrations atomiques respectivement égales à c_a et c_b $(c_a + c_b = 1)$, il faut alors distinguer trois catégories de liaisons A—A, A—B, B—B auxquelles correspondent trois jeux des constantes fondamentales l et m : l_{aa}, l_{ab}, l_{bb} et m_{aa}, m_{ab}, m_{bb}. En outre, s'il s'agit d'une solution solide idéale, c'est-à-dire ne présentant aucune corrélation entre la nature de deux atomes proches voisins, les nombres des liaisons A—A, A—B et B—B sont respectivement proportionnels à c_a^2, $2c_a c_b$ et c_b^2. Les relations précédentes restent valables à condition de donner à l la valeur

$$l = c_a^2 l_{aa} + 2c_a c_b l_{ab} + c_b^2 l_{bb}, \tag{18}$$

avec une formule analogue pour m.

Il en résulte que, dans une solution solide, la magnétostriction doit varier paraboliquement en fonction de la concentration atomique. En gros, il en est bien ainsi pour les ferronickels. Entre 40 pour 100 Ni et 100 pour 100 Ni, les deux formules suivantes représentent d'une manière approximative les variations avec la concentration des constantes principales de la magnétostriction de cette série d'alliages, d'après les expériences de Bozorth [4] :

$$\lambda_{111}.10^6 = -27c_a^2 + 134c_a c_b + 13c_b^2,$$
$$\lambda_{100}.10^6 = -55c_a^2 + 340c_a c_b - 245c_b^2,$$

où l'indice a se rapporte au nickel et l'indice b au fer. En appliquant les formules (17) et en adoptant pour le fer les mêmes constantes élastiques que celles du nickel, on trouve (en ergs) :

$$N_a l_{ab} = -3{,}8.10^8, \qquad N_a m_{ab} r_0 = -7{,}3.10^8;$$
$$N_a l_{bb} = +12.10^8, \qquad N_a m_{bb} r_0 = -28.10^8.$$

Ces valeurs sont d'ailleurs compatibles avec celles que l'on déduit de la magnétostriction du fer pur (réseau du cube centré) si l'on admet que dans ce corps les six seconds voisins contribuent aux interactions magnétiques, en même temps que les huit premiers voisins.

6. **L'anisotropie magnétocristalline.** — Dans l'étude de cette question, il convient de distinguer l'*anisotropie libre*, dans laquelle le réseau cristallin est libre de se déformer, de l'*anisotropie à dimensions constantes*, dans laquelle on impose au réseau cristallin des dimensions constantes ($\delta r = 0$). C'est la première qui correspond aux conditions expérimentales usuelles mais, comme nous le montrerons plus loin, la différence relative entre les deux est généralement petite.

Pour déterminer l'anisotropie à dimensions constantes, il suffit de calculer, pour $\delta r = 0$, la valeur moyenne de l'énergie w donnée par l'expression (3), par rapport à toutes les orientations possibles des liaisons dans le réseau cristallin considéré. Nous nous intéressons ici aux seuls réseaux cubiques : dans tous, la valeur moyenne de $\cos^2\varphi$ est égale à $\frac{1}{3}$. Il en résulte que le terme en $g_1(r)$ disparaît de la moyenne et qu'il est nécessaire de faire intervenir les termes en $g_2(r)$. La valeur moyenne de $\cos^4\varphi$ est donnée par

$$\overline{\cos^4\varphi} = \overline{\sum{}^4 \alpha_i \beta_i} = s_4 + (6s_{22} - 2s_4)\sum{}' \beta_i^2\beta_j^2. \tag{19}$$

La densité d'énergie d'anisotropie D_a est donc du type indiqué par le premier terme du second membre de l'équation (1). La constante K d'anisotropie s'obtient en multipliant la valeur moyenne de w par le nombre $\frac{nN_a}{2V}$ des liaisons contenues dans 1 cm³ et l'on trouve finalement la relation

$$D_a = K(\beta_1^2\beta_2^2 + \beta_2^2\beta_3^2 + \beta_3^2\beta_1^2), \qquad \text{avec} \quad K = \frac{cN_a q}{V}, \tag{20}$$

où le coefficient q est défini dans l'équation (4) et où c est un coefficient numérique égal à 0 pour une substance isotrope, à 1 pour le réseau du cube à faces centrées, à $\frac{16}{9}$ pour le cube centré et à -2 pour le cube simple. Comme K est de l'ordre de 10^5 ergs/cm³ dans les ferromagnétiques cubiques métalliques, il en résulte que $N_a q$ est également du même ordre de grandeur, tandis que $N_a l$ est de l'ordre de 10^9 à 10^8 ergs. Il faut donc en conclure que dans l'expression (3) les termes en $g_2(r)$ sont au moins mille fois plus petits que les termes en $g_1(r)$.

Il reste quelques mots à dire sur l'anisotropie libre, relative au cas où le cristal est libre de se déformer. A la densité d'énergie donnée par l'équation (20), il faut ajouter une densité d'énergie D'_a, obtenue en donnant, aux composantes A_{ij} dans l'expression $D_{\text{él}} + D'_m$ de l'énergie totale, les valeurs qui résultent de la magnétostriction et qui sont données par les équations (12). On trouve ainsi, tous calculs faits [1] :

$$D'_a = K' \sum{}' \beta_i^2 \beta_j^2$$
$$= \frac{9}{2}(C_2 \lambda_{100}^2 - C_3 \lambda_{111}^2)(\beta_1^2 \beta_2^2 + \beta_2^2 \beta_3^2 + \beta_3^2 \beta_1^2). \quad (21)$$

L'examen des valeurs numériques montre que K' est faible vis-à-vis des valeurs de la constante d'anisotropie données par l'expérience : pratiquement, on ne commet pas une grande erreur en confondant l'anisotropie libre avec l'anisotropie à dimensions constantes.

7. L'anisotropie de surface. — Dans le calcul de la constante K d'anisotropie, les termes en $g_1(r)$ disparaissent parce que les atomes proches voisins d'un atome donné se répartissent autour de lui avec une symétrie cubique. Il n'en est plus de même lorsque l'atome considéré est situé à la surface du cristal : la valeur moyenne de $P_2(\cos\varphi)$ n'est généralement pas nulle dans ce cas.

En ce qui concerne le terme dipolaire magnétique, nous retrouvons ainsi, compte tenu des interactions à grand rayon d'action correspondant à ce même terme, les effets du *champ démagnétisant de forme*, effets qui sont bien connus et sur lesquels il n'y a pas lieu de s'attarder davantage.

En ce qui concerne le terme en l de $g_1(r)$, on obtient l'énergie superficielle correspondante, rapportée à un atome de la surface, en faisant la somme des valeurs de $l\cos^2\varphi$ relatives à tous les atomes proches voisins et en multipliant le résultat par $\frac{1}{2}$ pour ne pas compter deux fois les mêmes énergies de liaison. On trouve ainsi une énergie w_s qui dépend à la fois de l'orientation de l'aimantation spontanée par rapport à la surface du cristal et de l'orientation de cette surface par rapport aux axes cristallins. Nous avons rassemblé dans le tableau II les valeurs de w_s pour les cas les plus importants. En multipliant ces valeurs par le nombre des atomes contenus par unité de surface, on obtient les valeurs de la densité d'énergie superficielle D_s. Très souvent, D_s prend la forme simple :

$$D_s = K_s \cos^2\theta, \quad (22)$$

notamment dans le cas important de la face (111) du cube à faces centrées : θ est l'angle de l'aimantation spontanée avec la normale extérieure à la surface. Dans d'autres cas, le facteur de K_s a une forme plus compliquée et il a été exprimé en fonction des cosinus directeurs β_1, β_2, β_3 de l'aimantation spontanée par rapport aux axes quaternaires du cristal. On remarquera que D_s est nul pour les faces (111) et (100) du cube centré, mais il n'en aurait pas été de même si l'on avait tenu compte des interactions avec les seconds voisins, particulièrement importantes dans ce type de réseau.

Nous avons estimé plus haut que les valeurs de $N_a l$ étaient de l'ordre de 10^8 à 10^9 ergs. Avec $r_0 = 2{,}5$ Å, on obtient des valeurs de K_s qui s'étagent de 0,13 à 1,3 ergs/cm². Ces valeurs paraissent trop faibles pour agir d'une manière sensible sur les propriétés des corps ferromagnétiques à l'état massif.

TABLEAU II.

Réseau cristallin.	Plan de la surface.	w_s.	Densité d'énergie D_s.
Cube à faces centrées	(111)	$-\frac{l}{2}\cos^2\theta$	$-\frac{l}{r_0^2\sqrt{3}}\cos^2\theta$
	(100)	$-\frac{l}{2}\cos^2\theta$	$-\frac{l}{2r_0^2}\cos^2\theta$
	(011)	$+\frac{l}{8}(\beta_2-\beta_3)^2$	$+\frac{l}{4r_0^2\sqrt{2}}(\beta_2-\beta_3)^2$
Cube centré	(111)	0	0
	(100)	0	0
	(011)	$-\frac{2}{3}l\beta_2\beta_3$	$-\frac{l}{r_0^2\sqrt{2}}\beta_2\beta_3$
Cube simple	(111)	0	0
	(100)	$-\frac{l}{2}\cos^2\theta$	$-\frac{l}{2r_0^2}\cos^2\theta$
	(011)	$+\frac{l}{2}\beta_1^2$	$+\frac{l}{2r_0^2\sqrt{2}}\beta_1^2$
12 voisins à répartition isotrope	-	$+\frac{4}{9}l\cos^2\theta$	$+\frac{8l}{9\sqrt{3}r_0^2}\cos^2\theta$

On peut penser que cette énergie de surface joue un rôle à très haute fréquence, lorsque l'épaisseur de la couche de peau devient très faible, comme dans les expériences de résonance magnétique. Cependant, même à 2.10^{10} Hz, l'épaisseur de la couche de peau d'un ferromagnétique métallique est encore de l'ordre de 10^{-4} cm, de sorte qu'en rapportant l'énergie superficielle au volume actif de la substance ferromagnétique, on obtient des densités d'énergie de l'ordre de 10^4 ergs/cm³ au maximum qui correspondent à des champs perturbateurs fictifs de 10 Oe. *A priori*, ces champs paraissent trop faibles pour perturber notablement les expériences de résonance et la détermination du facteur g. La question mériterait cependant une étude plus détaillée.

8. **L'anisotropie de surface dans les substances ferromagnétiques à phases finement dispersées.** — L'énergie d'anisotropie superficielle doit jouer un rôle plus important lorsque le ferromagnétique est subdivisé en éléments de très petites dimensions, de l'ordre de 100 Å ou moins, soit par fragmentation en grains très fins, soit par un mécanisme de précipitation, dans un alliage à plusieurs phases.

Examinons d'abord le cas très simple d'un précipité formé de petites lamelles planes d'épaisseur d, d'aimantation spontanée J_s, séparées par des lamelles non magnétiques de même épaisseur. La densité moyenne d'énergie D correspondant au champ démagnétisant est égale à

$$D = \frac{\pi}{2} J_s^2 \cos^2\theta, \tag{23}$$

en désignant par θ l'angle de J_s avec le plan des lamelles. La densité d'énergie D' correspondant à l'énergie magnétocristalline de surface s'écrit, d'autre part,

$$D' = \frac{K_s \cos^2\theta}{d}. \tag{24}$$

Ces deux énergies sont égales pour

$$d = \frac{2K_s}{\pi J_s^2}. \tag{25}$$

Avec $K_s = 1{,}3$ ergs/cm³ et $J_s = 1\,000$, on trouve $d = 80$ Å. Pour cette valeur de d, l'anisotropie réelle totale est double de celle du champ démagnétisant. Mais si K_s est négatif, avec la même valeur absolue, l'anisotropie totale est nulle. On s'aperçoit ainsi que ces anisotropies de surface sont susceptibles de jouer un rôle important pour des dimensions de précipité d'un ordre de grandeur voisin de celles qui correspondent au grand champ coercitif des bons aimants permanents massifs, tels que les alnicos : c'est ainsi que dans un travail récent, Kronenberg a montré [5] que les dimensions transversales des grains de précipité, dans l'alnico V bien traité, étaient voisines de 40 Å.

Les résultats sont analogues s'il s'agit de grains fins isolés. Prenons l'exemple d'un grain suffisamment petit pour ne contenir qu'un seul domaine élémentaire et ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution allongé de grand axe $2a$ et de diamètre équatorial $2b$. Un calcul élémentaire montre que l'énergie W_s correspondant à l'anisotropie magnétocristalline de surface est donnée par

$$W_s = \frac{\pi ab K_s}{e}\left[\left(\frac{3}{e^2} - 4\right)\arcsin e + \left(2 - \frac{3}{e^2}\right) e\sqrt{1-e^2}\right]\cos^2\theta, \tag{26}$$

où θ est l'angle de J_s avec l'axe de révolution et e l'excentricité ($e^2 a^2 = a^2 - b^2$). Quand e est petit, cette énergie se réduit à

$$W_s = -\frac{16}{15}\pi abe^2 K_s \cos^2\theta. \tag{27}$$

D'autre part, l'énergie W_d du champ démagnétisant de forme s'écrit en fonction des coefficients principaux de champ démagnétisant N_a et N_b, sous la forme

$$W_d = -\frac{2\pi}{3} J_s^2 ab^2 (N_b - N_a)\cos^2\theta, \tag{28}$$

qui se réduit lorsque e est petit à

$$W_d = -\frac{16}{30}\pi^2 ab^2 e^2 J_s^2 \cos^2\theta. \tag{29}$$

Les deux énergies W_s et W_d sont égales pour

$$b = \frac{2K_s}{\pi J_s^2}, \tag{30}$$

soit précisément la même valeur que l'épaisseur critique d donnée par la relation (25). La relation (30) est probablement valable en première approximation pour une valeur quelconque de l'excentricité e. On peut, en effet, vérifier qu'elle est exacte pour le cylindre circulaire, quand $e = 1$.

Les rayons équatoriaux critiques sont donc de l'ordre de 80 Å pour $K_s = 1{,}3$ ergs/cm³, c'est-à-dire une valeur voisine des dimensions des grains fins utilisés dans la fabrication des aimants en poudre agglomérée.

II. Les surstructures d'orientation dues à l'aimantation spontanée.

9. **La notion de surstructure d'orientation.** — Si l'on admet que l'énergie d'une liaison contient un terme magnétique w donné en première approximation par une formule du type

$$w = (l + m\,\delta r)\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right), \tag{31}$$

où φ est l'angle de la liaison avec l'aimantation spontanée, on est amené à attribuer aux solutions solides

ferromagnétiques des propriétés extrêmement intéressantes. Considérons en effet une solution solide à deux constituants A et B. En l'absence de ferromagnétisme, la répartition des liaisons est isotrope, c'est-à-dire que, parmi toutes les liaisons possédant une orientation bien déterminée, les proportions relatives des liaisons A—A, A—B et B—B sont toujours les mêmes et ne dépendent pas de l'orientation choisie. Il n'en est plus de même en présence d'une aimantation spontanée J_s de direction donnée, car les énergies de liaisons dépendent de leur angle avec J_s. Il pourra se faire, par exemple, que parmi les liaisons dont l'orientation est voisine de celle de J_s la proportion des liaisons A—A soit un peu plus grande que parmi les liaisons voisines du plan perpendiculaire à J_s. Autrement dit, si la température est assez élevée pour que les atomes puissent changer de place, une espèce d'anisotropie uniaxiale va se créer dans la solution solide, l'axe correspondant à la direction de l'aimantation spontanée. Cette anisotropie est certainement très faible, car les énergies mises en jeu sont faibles vis-à-vis de kT, mais on doit néanmoins être capable de la déceler magnétiquement, grâce à l'extraordinaire sensibilité des méthodes de mesure de l'anisotropie magnétique. En particulier, si après avoir créé à haute température une certaine anisotropie uniaxiale en imposant à l'aimantation une orientation bien déterminée au moyen d'un champ extérieur H_1, on procède à une trempe brutale jusqu'à une température suffisamment basse pour que la diffusion soit impossible, l'alliage conserve une anisotropie permanente désormais insensible à l'orientation de J_s et facile à étudier magnétiquement. Dans un tel état, les atomes A et B sont répartis d'une manière particulière : ce n'est plus le désordre total à courte distance, il y a un commencement d'ordre anisotrope. Nous dirons avoir affaire à une *surstructure d'orientation*.

Ces surstructures d'orientation sont probablement à l'origine de bien des phénomènes d'anisotropie signalés dans la littérature comme conséquence d'un traitement thermique dans un champ magnétique.

Dans la suite, nous étudierons d'une manière plus précise cette question en nous limitant d'abord au cas des solutions solides cubiques idéales à deux constituants (le phénomène ne se produit évidemment pas dans une substance pure). Sous la qualification d'idéales, nous entendons des solutions où les atomes A et B sont entièrement répartis au hasard, sans aucune corrélation entre la nature des atomes voisins. L'énergie magnétique des trois catégories de liaisons est définie par les trois valeurs correspondantes l_{aa}, l_{ab}, l_{bb} du coefficient l de la formule (31). Montrons d'abord que seule la combinaison

$$l' = l_{aa} + l_{bb} - 2\,l_{ab} \tag{32}$$

des quantités précédentes intervient dans la statistique des phénomènes : il faut d'ailleurs veiller à ne pas confondre l' avec la quantité l définie par la relation (18).

En effet, nous pouvons passer d'une configuration quelconque des atomes A et B à une autre configuration quelconque par une série d'opérations élémentaires consistant chacune en une permutation de deux atomes A et B. Considérons maintenant la liaison d'orientation α_1, α_2, α_3 de ces deux atomes. Si les deux atomes placés aux extrémités de ces deux liaisons sont identiques, la permutation de A et de B ne change pas la fraction de l'énergie totale correspondant à ces liaisons d'orientation α_1, α_2, α_3. Mais, si ces atomes sont différents, l'état initial correspond par exemple à deux liaisons A—B et l'état final à une liaison A—A et une liaison B—B : la variation d'énergie produite par la permutation, en ce qui concerne l'orientation considérée, est donc égale à

$$\pm(l_{aa} + l_{bb} - 2\,l_{ab})\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right).$$

10. **Le cas des solutions solides diluées.** — Le problème est particulièrement simple à traiter lorsque la concentration atomique c_b de l'un des constituants, B par exemple, est petite. Parmi les atomes B, ceux qui ne sont entourés que d'atomes A ne peuvent pas jouer de rôle dans la surstructure d'orientation puisque leur entourage est et reste isotrope. Seuls importent les atomes B possédant un voisin B, c'est-à-dire les liaisons B—B.

Soit *une* de ces liaisons; elle est susceptible d'occuper n orientations différentes, en désignant par n le nombre des atomes proches voisins; son énergie est égale à $l_1\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right)$. La quantité l_1 est la valeur de l', donnée par la relation (32), correspondant à la température T_1 du traitement thermique effectué dans un champ magnétique d'orientation β_1, β_2, β_3; φ est défini par

$$\cos\varphi = \sum \alpha_i \beta_i. \tag{33}$$

La probabilité $\varpi(\alpha)$ pour que la liaison considérée possède l'orientation α_1, α_2, α_3 est donnée par l'expression

$$\varpi(\alpha) = \frac{\exp\left\{-l_1\dfrac{\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right)}{kT_1}\right\}}{\sum\limits_n \exp\left\{\dfrac{-l_1\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right)}{kT_1}\right\}}. \tag{34}$$

Comme l_1 est petit devant kT_1, cette probabilité s'écrit plus simplement

$$\varpi(\alpha) = \frac{1}{n}\left[1 - \frac{l_1}{kT_1}\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right)\right]. \tag{35}$$

Supposons maintenant qu'après un séjour à la

température T_1, suffisamment prolongé pour que l'équilibre soit établi, la solution solide soit refroidie jusqu'à la température T_0, suffisamment rapidement pour que l'équilibre ne soit plus modifié, et supposons en outre que T_0 soit assez bas pour que des changements de configuration ne soient plus possibles. Donnons alors à l'aimantation la direction γ_1, γ_2, γ_3, et posons

$$\cos \varphi' = \sum \alpha_i \gamma_i. \tag{36}$$

Soit, d'autre part, l_0 la valeur de l' correspondant à la nouvelle valeur T_0 de la température. L'énergie d'anisotropie w correspondant à une liaison s'écrit donc :

$$w = l_0 \sum_n \varpi(\alpha) \left(\cos^2 \varphi' - \frac{1}{3} \right). \tag{37}$$

Finalement, en remarquant que le nombre des liaisons B—B contenues dans 1 cm³ est égal à $\frac{n c_b^2 N_a}{2V}$ et en désignant par $\overline{\cos^2 \varphi \cos^2 \varphi'}$ la valeur moyenne de $\cos^2 \varphi \cos^2 \varphi'$ relative à toutes les valeurs possibles de α_1, α_2, α_3, on obtient comme expression de la densité d'énergie d'anisotropie D_u, liée à la surstructure d'orientation :

$$D_u = \frac{n c_b^2 l_0 l_1 N_a}{2 V k T_1} \left(\frac{1}{9} - \overline{\cos^2 \varphi \cos^2 \varphi'} \right). \tag{38}$$

On trouve aisément, d'autre part :

$$\overline{\cos^2 \varphi \cos^2 \varphi'} = (s_4 - s_{22}) \sum \beta_i^2 \gamma_i^2 + 4 s_{22} \sum{}' \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j + s_{22}; \tag{39}$$

les valeurs de cette quantité, pour différents types de réseaux sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Type de réseau.	Valeurs de $\frac{1}{9} - \overline{\cos^2 \varphi \cos^2 \varphi'}$.
Répartition isotrope des liaisons........	$\frac{2}{45} - \frac{2}{15} \sum^2 \beta_i \gamma_i$
Cube à faces centrées.	$\frac{1}{36} - \frac{1}{12} \sum \beta_i^2 \gamma_i^2 - \frac{4}{12} \sum{}' \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j$
Cube centré..........	$-\frac{4}{9} \sum{}' \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j$
Cube simple.........	$\frac{1}{9} - \frac{1}{3} \sum \beta_i^2 \gamma_i^2$

Le résultat est particulièrement simple dans le cas d'une répartition isotrope des liaisons, c'est-à-dire lorsqu'il s'agit d'une substance polycristalline composée d'un ensemble de cristallites dont les orientations sont réparties au hasard : l'énergie d'anisotropie est proportionnelle au carré du cosinus de l'angle de la direction de l'aimantation actuelle avec la direction du champ magnétique ayant agi au cours du traitement thermique.

Dans le cas d'un monocristal, le type d'anisotropie est plus compliqué.

11. Influence de la concentration. — Pour calculer l'influence de la concentration quand c_b n'est plus très petit, il suffit de transposer le résultat d'un beau Mémoire d'Yvon [6] généralisant la méthode de Bethe, relatif à la probabilité n_{BB} de trouver deux atomes B en position de $i^{\text{ième}}$ voisin. En se limitant aux termes à deux nœuds dans les équations fondamentales, on obtient l'approximation

$$n_{BB} = \frac{1 + 2 c_b (w_i - 1) - [(1 - 2 c_b)^2 + 4 c_b (1 - c_b) w_i]^{\frac{1}{2}}}{2 (w_i - 1)}. \tag{40}$$

dans laquelle la quantité w_i prend la valeur

$$w_i = \exp \left\{ - \frac{v + l_1 \left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right)}{k T_1} \right\}, \tag{41}$$

et en désignant par v la combinaison $v_{aa} + v_{bb} - 2 v_{ab}$, où v_{aa}, v_{bb} et v_{ab} sont les énergies ordinaires de liaison des atomes proches voisins de la solution solide, pris deux à deux.

Dans une solution solide idéale, v est nul et la relation (40) se réduit, puisque $\frac{l_1}{k T_1}$ est petit, à la forme suivante indiquée par Fournet [7] :

$$n_{BB} = c_b^2 + c_b^2 c_a^2 (w_i - 1). \tag{42}$$

La comparaison de cette relation avec (35), (37) et (38) montre que pour tenir compte de l'influence de la concentration, il suffit de remplacer c_b^2 par $c_a^2 c_b^2$ dans l'équation (38).

Dans une solution solide non idéale, v n'est pas nul. Dans ce cas, il convient de remplacer dans l'équation (38) le terme c_b^2 par une quantité S égale à la dérivée de n_{BB} par rapport à $\frac{- l_1 \left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right)}{k T_1}$ et en y faisant $l_1 = 0$. On obtient ainsi

$$S = \frac{4 c_a^2 c_b^2 \exp \left(- \frac{v}{k T_1} \right)}{\sqrt{1 + x} \, (1 + \sqrt{1 + x})^2}, \tag{43}$$

avec

$$x = 4 c_a c_b \left[\exp \left(- \frac{v}{k T_1} \right) - 1 \right]. \tag{44}$$

Finalement, dans une substance à liaisons réparties d'une manière isotrope (par compensation) et où D_u est de la forme $C_s \cos^2 \theta$, la constante C_s d'anisotropie s'écrit

$$C_s = \frac{n S L_0 L_1}{15 V R T_1}, \tag{45}$$

où l'on a posé $L_0 = N_a l_0$, $L_1 = N_a l_1$ et où R est la constante des gaz. Pour $v = 0$, S est simplement égal à $c_a^2 c_b^2$.

Dans les ferronickels γ, les mesures de chaleur

spécifique à la traversée de la transformation ordre-désordre montrent que $N_a v$ est positif et voisin de 6.10^{10} ergs : $\frac{v}{kT_1}$ est donc voisin de 1 et w_i voisin de 0.37. La formule (43) montre alors que, pour tenir compte de la non-idéalité de la solution, il faut multiplier la valeur de S, relative à une solution idéale, par 0,37 pour $c_a = 0$ ou $c_b = 0$, par 0,68 pour $c_a = \frac{1}{4}$ ou $c_b = \frac{1}{4}$ et par 0,94 pour $c_a = c_b = \frac{1}{2}$.

12. Ordre de grandeur de l'anisotropie due à la surstructure d'orientation. — Nous avons montré, dans la première partie de ce Mémoire, que les valeurs de $N_a l$ relatives à un corps pur étaient de l'ordre de 10^8 à 10^9 ergs. Il doit en être de même pour la combinaison $L_{aa} + L_{bb} - 2L_{ab}$ qui figure dans l'expression de C_s, par ses valeurs L_0 et L_1 aux températures T_0 et T_1. En adoptant les valeurs calculées pour les ferronickels (*cf.* § 5 et 6), on obtient d'ailleurs

$$L_{\mathrm{NiNi}} + L_{\mathrm{FeFe}} - 2L_{\mathrm{FeNi}} = 2{,}0.10^9 \text{ ergs},$$

ce qui confirme le raisonnement précédent. Finalement, on trouve, pour $c_a = \frac{1}{2}$, des valeurs de C_s qui sont de l'ordre de 10^3 à 10^5 ergs/cm³, avec $T_1 = 800°$ K.

Dans les ferrocobalts, la magnétostriction passe par un maximum très accusé au voisinage de la concentration $c_a = \frac{1}{2}$, ce qui semble indiquer que la valeur de L_{CoFe} est particulièrement grande. Si nous négligeons les valeurs de L_{FeFe} et de L_{CoCo}, les équations (17) nous invitent à estimer que L_{CoFe} est de l'ordre de $2\lambda VC_3$ et, par conséquent, que L_0 et L_1 sont de l'ordre de $4\lambda VC_3$. Comme C_3 est voisin de 10^{12}, V de 7 cm³ et λ de 70.10^6, cela donne encore des valeurs de L_0 voisines de 2.10^9 ergs.

13. Les surstructures d'orientation et le problème du permalloy. — On sait que les ferronickels de la classe des permalloys acquièrent par refroidissement dans un champ magnétique une anisotropie magnétique qui peut atteindre 2.10^3 ergs/cm³. On a proposé plusieurs interprétations de ce phénomène. L'une d'elles, soutenue par Kaya [8], invoque la présence de deux phases, l'une désordonnée, l'autre ordonnée qui serait la surstructure $FeNi_3$, avec une différence ΔJ_s des aimantations spontanées qui serait de l'ordre de 40 u. é. m. Si l'une des phases prend la forme d'aiguilles, orientées dans la direction du champ magnétique appliqué au cours du traitement thermique, on obtient une anisotropie qui est de l'ordre de $\pi \Delta J_s^2 V(1 - V)$, où V est la fraction du volume total occupé par l'une des phases : l'anisotropie uniaxiale maximum correspondante est voisine de 10^3 ergs/cm³. A cette explication, on peut objecter d'une part que l'ordre de grandeur est un peu faible, d'autre part que les ferronickels présentent aussi de l'anisotropie pour la composition FeNi, au voisinage de laquelle $FeNi_3$ ne se forme pas, et enfin qu'il est difficile de comprendre pourquoi la phase $FeNi_3$ se développerait sous la forme d'aiguilles alors que la différence entre les paramètres de la phase ordonnée et de la phase désordonnée est très faible.

Une autre interprétation proposée depuis longtemps par Bozorth [9] consiste à dire qu'à haute température se produit le relâchement par déformation plastique des contraintes de magnétostriction correspondant à la direction imposée de l'aimantation, de sorte qu'à basse température, quand ces relâchements ne sont plus possibles, il faut dépenser de l'énergie pour écarter l'aimantation de la direction primitivement imposée. A cette explication, on peut objecter d'une part que l'anisotropie développée par la magnétostriction peut atteindre difficilement 600 ergs/cm³ au voisinage de la composition $FeNi_3$ et que, d'autre part, il est difficile de concevoir l'apparition de contraintes dans un monocristal libre de se déformer dans tous les sens : de tels monocristaux présentent cependant de l'anisotropie uniaxiale. Au moyen d'expériences directes, Chikazumi [10] a d'ailleurs montré que pour obtenir une anisotropie magnétique égale à celle qui est réellement observée, il faudrait que les tensions internes atteignent 3,4 kg/mm² alors que la magnétostriction ne peut développer que des contraintes de 0,08 kg/mm².

Une conception beaucoup plus fructueuse est celle de l'*ordre directionnel* de Chikazumi [11] qui remarque d'abord que les liaisons Fe—Ni doivent être plus courtes que les autres, puisque la formation de la surstructure $FeNi_3$, contenant une proportion relativement plus grande de ces liaisons, est accompagnée d'une contraction relative de 4.10^{-4}. Si la concentration de ces liaisons est plus grande dans une direction que dans une autre, il en résulte des contraintes élastiques qui pourront donner naissance à une anisotropie magnétique par relâchement des contraintes à chaud, suivant le mécanisme de Bozorth. Malheureusement, l'auteur n'indique pas d'une manière claire l'origine des forces susceptibles de donner naissance à l'ordre directionnel et leur lien avec la direction du champ magnétique qui agit au cours du refroidissement; il semble penser, d'autre part, que l'ordre directionnel ne réagit sur la direction de l'aimantation que par l'intermédiaire de la magnétostriction. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 21.

Nous proposons d'interpréter l'anisotropie uniaxiale des permalloys par la formation d'une surstructure d'orientation selon le processus décrit plus haut. D'après les chiffres indiqués plus haut, l'ordre de grandeur nécessaire est largement obtenu.

Il convient de remarquer que la surstructure d'orientation, développée par traitement thermique

dans un champ magnétique, n'a absolument aucun rapport avec la surstructure $FeNi_3$ du type ordre-désordre : ces deux surstructures sont de nature et de symétrie tout à fait différentes et sont créées par des forces différentes. Tout au contraire, la présence de la phase $FeNi_3$ empêche le développement de la surstructure d'orientation puisque dans cette phase tous les atomes possèdent des positions entièrement déterminées. Ceci nous permet de comprendre un fait signalé par Rathenau [12], citant des travaux de Snoek et de Smit, à savoir qu'un alliage de composition $FeNi_3$ ne présente aucune anisotropie uniaxiale, lorsqu'il a été ordonné avant le processus de refroidissement dans un champ magnétique. Du point de vue cinétique, la surstructure d'orientation doit apparaître en premier lieu, puisqu'il ne s'agit que d'un ordre anisotrope à courte distance. La surstructure ordinaire, qui se rapporte à l'ordre à moyenne et longue distance, apparaît ensuite et fait régresser la surstructure d'orientation.

D'intéressantes expériences de Chikazumi, citées par Kaya [8], viennent à l'appui de notre interprétation. Cet auteur a étudié un disque taillé dans le plan (110) d'un cristal de permalloy (à 76 pour 100 de Ni) et l'a traité thermiquement dans des champs magnétiques H_1 parallèles à différentes directions contenues dans le plan du disque. Il a trouvé des anisotropies uniaxiales, superposées à l'anisotropie magnétocristalline ordinaire, qui, dans le plan du disque, sont de la forme $-C_0 \cos^2 \theta$, en désignant par θ l'angle de l'aimantation actuelle avec le champ H_1. En appliquant H_1 suivant les directions [001], $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}1]$, la constante C_0 prend respectivement les valeurs $0{,}46 \cdot 10^3$, $0{,}69 \cdot 10^3$, $1{,}25 \cdot 10^3$ ergs/cm³. Or la théorie développée plus haut, ainsi que les formules (38) et (45) donnent, dans ce cas, comme densité D_u d'énergie d'anisotropie :

$$D_u = \frac{5}{8} C_s \left(\sum \beta_i^2 \gamma_i^2 + 4 \sum{}' \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j \right). \tag{46}$$

On en déduit que les valeurs théoriques de C_0 relatives aux trois directions du champ précisées ci-dessus, sont respectivement proportionnelles à 2, 3 et 4. L'accord avec les données expérimentales est satisfaisant, compte tenu des difficultés de mesure et du caractère approximatif de la théorie, dans laquelle, par exemple, on a négligé l'action des seconds voisins.

14. **Les alnicos traités.** — Il paraît légitime d'attribuer au même mécanisme les phénomènes d'orientation par refroidissement dans un champ magnétique, observés dans de nombreuses séries d'alliage : Fe—Co, Co—Ni, Fe—Co—Ni, Fe—Si, etc.

Il est possible aussi qu'*une partie* de l'anisotropie magnétique des alnicos V provienne d'une surstructure d'orientation se développant dans l'une des deux phases ou dans les deux phases à la fois, contenues dans cet alliage. On y rencontre, en effet, ces liaisons Fe—Co dont l'énergie anisotrope w paraît particulièrement grande. Dans l'interprétation actuelle [13], l'anisotropie est attribuée à la précipitation d'une seconde phase, sous la forme de bâtonnets qui développent leur axe dans une direction parallèle à l'un des axes quaternaires de la matrice : les bâtonnets dont l'orientation est la plus voisine du champ H_1 de traitement se développent davantage. Dans cette interprétation, on comprend mal comment le traitement par un champ H_1 parallèle à un axe ternaire pourrait faire apparaître une anisotropie, à moins d'admettre que l'axe des bâtonnets ne se rapproche de la direction du champ H_1. Si cette hypothèse paraît satisfaisante pour les alnicos traités à 800° C dans lesquels les grains du précipité sont devenus très gros et ont certainement perdu toute cohérence avec la matrice, comme le montre d'ailleurs la petitesse du champ coercitif, elle ne semble pas valable pour des très petits grains, de l'ordre de 40 Å, qui doivent rester rigidement orientés par rapport à la matrice. Or ce sont de tels très petits grains qui caractérisent les alnicos bien traités. L'existence d'un mécanisme supplémentaire d'anisotropie est donc probable.

15. **Le cas du ferrite de cobalt.** — Un traitement dans un champ magnétique, au voisinage de 300 à 400° C, communique au ferrite de cobalt et aux ferrites de composition voisine une anisotropie magnétique susceptible de dépasser 10^6 ergs/cm³. Par ses différentes particularités, ce phénomène se rapproche beaucoup des précédents et n'en diffère que par l'ordre de grandeur. Il convient d'ailleurs de remarquer que, du point de vue théorique, les ferrites même purs peuvent donner naissance à de l'anisotropie uniaxiale et à des surstructures d'orientation, puisqu'il existe sur les sites B des ions Fe^{+++} et des ions M^{++} répartis au hasard. D'autre part, dans les ferrites purs, ces deux catégories d'ions sont en quantités égales et, eu égard au type du réseau (cube à faces centrées), offrent ainsi des conditions défavorables à la formation d'une surstructure du type ordinaire, et favorables au contraire à la création d'une surstructure d'orientation, soit à l'intérieur du sous-réseau B, soit par l'intermédiaire des interactions entre ions situés sur le sous-réseau A et le sous-réseau B. La question est de savoir si l'on peut obtenir l'ordre de grandeur nécessaire par le mécanisme proposé.

Raisonnons comme si les phénomènes d'orientation étaient attribuables au seul sous-réseau B. Les conditions de symétrie sont celles du cube à faces centrées, avec $n = 6$. Le volume atomique V qui intervient dans les formules est celui qui est occupé par N_a atomes sur les sites B, soit 21,5 cm³. Admettons, comme nous l'avons fait plus haut, que l_{FeFe}, m_{FeFe}, l_{CoCo}, m_{CoCo} puissent être négligés

devant l_{FeCo} et m_{FeCo}. Dans ces conditions, si l'on adopte les valeurs données par Bozorth [14] :

$$\lambda_{100} = -512.10^{-6} \quad \text{et} \quad \lambda_{111} = +45.10^{-6}$$

et pour les constantes élastiques $C_2 = 0{,}5.10^{12}$ et $C_3 = 1.10^{12}$, la substitution de ces valeurs dans l'équation (17) donne

$$L_{FeCo} = N_a\, l_{FeCo} = 2.10^{10} \text{ ergs}.$$

A 700° K, le rapport $\frac{L}{RT}$ est alors voisin de $\frac{1}{3}$; d'autre part, dans la formule (45), il faut prendre maintenant $L = -2\, L_{FeCo}$, ce qui donne la constante d'anisotropie

$$C_s = 3{,}2.10^7 \text{ ergs/cm}^3.$$

C'est plus qu'il n'est nécessaire, même si l'on suppose que L_1 est trois ou quatre fois plus petit que L_0, comme cela est probable par suite de l'élévation de la température.

16. **Les changements de magnétostriction dus aux surstructures d'orientation.** — La création d'une surstructure d'orientation est accompagnée d'un changement de magnétostriction que nous allons évaluer. Pour simplifier l'écriture, limitons-nous au cas d'une substance cubique possédant une surstructure d'orientation autour de l'axe quaternaire Ox et prenons les deux autres axes rectangulaires Oy et Oz suivant les deux axes quaternaires restants. Ces calculs s'appliquent d'ailleurs aussi au cas d'une substance isotrope par compensation. La surstructure est définie par la probabilité $\frac{1}{n}\left[1 - \frac{l_1}{kT_1}\left(\alpha_1^2 - \frac{1}{3}\right)\right]$ de trouver une liaison donnée B—B avec l'orientation $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$. La contribution de cette liaison à l'énergie magnétoélastique totale, associée à une déformation A_{ij} et à une orientation $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ de l'aimantation spontanée J_s, s'obtient en faisant la moyenne par rapport aux n positions possibles de la liaison de la quantité (*cf.* § 3) :

$$w = -\frac{l_1}{kT_1}\left(\alpha_1^2 - \frac{1}{3}\right)\left\{2 l_0 \sum A_{ij}\beta_i\alpha_j \sum \alpha_i\beta_i + (m_0 r_0 - 2 l_0)\sum^2 \alpha_i\beta_i \sum A_{ij}\alpha_i\alpha_j\right\}. \quad (47)$$

La densité d'énergie associée à cette déformation A_{ij} s'obtient en multipliant cette valeur moyenne de w par le nombre $\frac{c_b^2 n N_a}{2V}$ des liaisons B—B contenues dans 1 cm³ : c'est une fonction linéaire des A_{ij}. On l'ajoute à la forme quadratique (2) qui donne l'énergie élastique associée à cette même déformation et l'on écrit que la somme est minimum par rapport à chacune des variables A_{ij}. On obtient ainsi les valeurs de A_{ij} et l'on en déduit les valeurs $\frac{\delta\lambda}{\lambda}$ de la magnétostriction suivant une direction $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$. Tous calculs faits et en négligeant des termes indépendants de l'orientation, inaccessibles du point de vue expérimental, on trouve

$$\begin{aligned}\frac{\delta\lambda}{\lambda} = {} & \frac{c_b^2 n L_0 L_1}{2VRT_1}\left[\frac{1}{C_2}(s_4\beta_1^2\gamma_1^2 + s_{22}\beta_2^2\gamma_2^2 + s_{22}\beta_3^2\beta_3^2) + \frac{1}{C_3}(s_4 + s_{22})\sum{}' \beta_i\beta_j\gamma_i\gamma_j + \frac{1}{C_3}(s_{22} - s_4)\beta_2\beta_3\gamma_2\gamma_3\right] \\ & + \frac{n c_b^2 L_1 (M_0 r_0 - 2 L_0)}{2VRT_1}\left[\frac{1}{2C_2}(s_6 - s_{42})\beta_1^2\gamma_1^2 + \frac{1}{2C_2}(s_{222} - s_{42})(\beta_3^2\gamma_2^2 + \beta_2^2\gamma_3^2)\right. \\ & \left. + \frac{2}{C_3}s_{42}(\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2 + \beta_1\beta_3\gamma_1\gamma_3) + \frac{2}{C_3}s_{222}\beta_2\beta_3\gamma_2\gamma_3\right]. \end{aligned} \quad (48)$$

En l'absence de données expérimentales, il n'est pas nécessaire de discuter cette formule générale. Bornons-nous au cas simple où la magnétostriction est mesurée suivant la direction Oy ($\gamma_1 = 0$, $\gamma_2 = 1$, $\gamma_3 = 0$) en fonction de la position de l'aimantation dans le plan $x\,Oy$ ($\beta_3 = 0$). On obtient simplement

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{n L_0 L_1 c_b^2 s_{22}}{2VRT_1 C_2}\beta_2^2. \quad (49)$$

Dans le cas d'une substance isotrope, s_{22} est égal à $\frac{1}{15}$.

Cette magnétostriction s'exprime d'une manière remarquable en fonction de la constante C_s d'anisotropie définie plus haut [éq. (45)]. On a

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = -\frac{C_s}{2C_2}\beta_2^2. \quad (50)$$

Avec une densité d'énergie d'anisotropie uniaxiale déjà considérable de 10^6 ergs/cm³ et en prenant $2\,C_2 = 10^{12}$, la magnétostriction maximum est seulement égale à 10^{-6}. Elle est tout à fait négligeable devant les magnétostrictions considérables, de l'ordre de 100.10^{-6}, des solutions solides susceptibles d'acquérir de grandes anisotropies uniaxiales.

Il ne semble donc pas que les changements de magnétostriction observés par différents auteurs, après traitement thermique dans un champ magnétique, correspondent à des phénomènes profonds. Il s'agit plus vraisemblablement du fait banal qu'en présence d'une anisotropie uniaxiale, l'état initial désaimanté ne correspond pas à une distribution isotrope de l'aimantation spontanée dans les différents domaines élémentaires, mais à une distribution dans un sens ou dans le sens opposé d'une même direction : celle de facile aimantation. Dans ces conditions, et à la limite, la magnétostriction longitudinale à saturation devient nulle dans la

direction de facile aimantation tandis qu'elle prend dans la direction perpendiculaire une valeur égale à 1,5 fois la valeur relative à l'état initial isotrope.

III. Les surstructures d'orientation dues aux déformations mécaniques.

17. Production des surstructures d'orientation par déformation. — Dans la seconde partie de ce Mémoire, nous avons montré comment, dans une solution solide ferromagnétique, l'aimantation spontanée était capable de créer une surstructure d'orientation, caractérisée par l'anisotropie du désordre à courte distance. Mais de telles surstructures peuvent être créées autrement, sous l'action d'une déformation homogène du réseau produite par exemple par une traction ou une compression : en effet l'énergie des liaisons dépend alors de leur orientation. Ce phénomène doit se produire plus ou moins dans toutes les solutions solides, ferromagnétiques ou non, mais il est probablement trop faible pour être mis en évidence autrement que par l'anisotropie uniaxiale des propriétés magnétiques. C'est donc dans les substances ferromagnétiques qu'il convient de l'étudier. Si le traitement thermique avec déformation est effectué dans une région de température où la substance est encore ferromagnétique, deux surstructures d'orientation prennent naissance simultanément, l'une due à la déformation, l'autre à l'aimantation spontanée, mais il est possible de les séparer en faisant varier leur orientation relative. Il est possible aussi de créer par déformation une surstructure d'orientation pure en opérant le traitement au-dessus du point de Curie. Cependant pour conserver à basse température, au moyen d'une trempe, cette surstructure, sans qu'elle soit altérée par l'apparition de l'aimantation spontanée, il faut que le point de Curie soit inférieur à la température à laquelle la diffusion devient notable.

Pour déterminer l'ordre de grandeur du phénomène prévu, il est essentiel de connaître tout au moins grossièrement comment, dans une solution solide, l'énergie d'un couple de deux atomes proches voisins varie en fonction de la nature et de la distance de ces deux atomes.

18. Théorie sommaire des propriétés élastiques d'une solution solide. — De même que dans l'étude des propriétés magnétiques, considérons l'énergie élastique totale comme la somme des énergies des différentes liaisons entre atomes proches voisins. Admettons que l'énergie w_{ij} d'une liaison ne dépende que de la nature des deux atomes et de la distance r qui les sépare. Dans le domaine étroit à l'intérieur duquel r est susceptible de varier, on peut poser pour un couple composé d'un atome d'espèce i et d'un atome d'espèce j :

$$w_{ij} = g_{ij}(r - r_{ij})^2. \tag{51}$$

Si les constituants A et B de la solution solide possèdent des propriétés analogues, les constantes caractéristiques g_{ij} et r_{ij} doivent être voisines les unes des autres et l'on peut poser

$$\left.\begin{aligned} g_{ij} &= g_0 + \delta g_{ij}, \\ r_{ij} &= r_0 + \delta r_{ij}, \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

où les δg_{ij} et δr_{ij} sont petits devant g_0 et r_0.

Ceci posé, déterminons, en fonction des concentrations atomiques c_i et c_j, la variation de la distance r_m entre deux atomes proches voisins, supposée la même quelle que soit la nature des deux atomes du couple. Supposons, en outre, la solution solide idéale, c'est-à-dire les atomes répartis au hasard. L'énergie moyenne E' d'une liaison s'écrit alors

$$E' = \sum c_i c_j g_{ij}(r - r_{ij})^2, \tag{53}$$

le signe somme étant étendu aux valeurs A et B de i et de j.

En remplaçant les r_{ij} et les g_{ij} par leurs valeurs et en écrivant que E' est minimum, on obtient la valeur de r_m cherchée :

$$r_m = r_0 + \sum c_i c_j \delta r_{ij}. \tag{54}$$

en supposant que les nombres des liaisons A—A, A—B et B—B restent proportionnels à c_A^2, $2c_A c_B$ et c_B^2, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un alliage trempé depuis une température très élevée.

L'énergie d'une liaison ij est ainsi $w_{ij}(r_m)$. Lorsque le cristal subit une déformation, la distance de deux atomes proches voisins devient $r_m + \delta r$ et l'énergie de liaison devient

$$w_{ij}(r_m) + \frac{\partial w_{ij}}{\partial r}\delta r.$$

En négligeant les termes du second ordre, on obtient

$$\frac{\partial w_{ij}}{\partial r} = 2 g_{ij}(r - r_{ij}) = 2 g_0\left(\sum c_i c_j r_{ij} - \delta r_{ij}\right). \tag{55}$$

Mais en ce qui concerne les réorganisations provoquées par la surstructure d'orientation, ce n'est pas la quantité w_{ij} qui nous intéresse isolément, mais plutôt la combinaison

$$w = w_{aa} + w_{bb} - 2 w_{ab},$$

dont la dérivée Q par rapport à r s'écrit

$$Q = \frac{\partial w}{\partial r} = -2 g_0(\delta r_{aa} + \delta r_{bb} - 2\delta r_{ab}). \tag{56}$$

Pour abréger, nous poserons désormais

$$D_0 = \delta r_{aa} + \delta r_{bb} - 2\delta r_{ab}. \tag{57}$$

L'interprétation de la quantité D_0 est très simple. La variation de r_m en fonction de la concentration, donnée par la relation (54), est représentée sur la figure 1 par la parabole ACB. Si l'alliage suivait la

loi de Vegard, on obtiendrait la droite AB. Pour l'alliage équiatomique $\left(c_b = \frac{1}{2}\right)$: la différence CC″ entre la droite et la courbe est égale à $\frac{D_0}{4}$. Cette quantité D_0 mesure donc l'écart à la loi de Vegard.

Dans certains alliages comme les ferronickels γ, une partie seulement de la courbe AB est accessible à l'expérience : on peut alors tracer la tangente AC′ à l'origine. L'écart C′C de la courbe avec la tangente, pour la concentration $c_b = \frac{1}{2}$, est aussi égal à $\frac{D_0}{4}$. L'application aux ferronickels, du côté riche en nickel, donne $D_0 = \frac{r_0}{150}$, d'après les données rassemblées par Bozorth [15].

Cette valeur est confirmée d'une manière totalement indépendante par les observations de

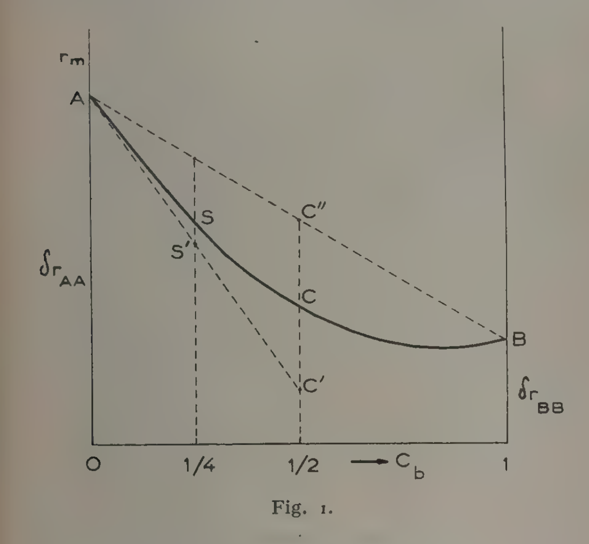


Fig. 1.

Chikazumi [10] qui a trouvé par dilatométrie que le passage de $FeNi_3$ $\left(c_b = \frac{1}{4}\right)$ de l'état désordonné à l'état ordonné était accompagnée d'une contraction relative de 4.10^{-4}. Puisque la surstructure $FeNi_3$ ne contient pas de liaisons Fe—Fe, cette contraction est représentée par S′S sur la figure 1, où S′ et S sont les intersections de l'ordonnée $c_b = \frac{1}{4}$ avec la tangente AC′ et la courbe AB. Théoriquement, $S'S = \frac{D_0}{16}$, ce qui donne ici $D_0 = \frac{r_0}{156}$, en accord complet avec la valeur précédente.

Quant au facteur g_0, il est directement lié au coefficient χ_0 de compressibilité. En effet l'énergie élastique emmagasinée dans 1 cm³ au cours d'une dilatation isotrope δr est égale, d'une part, à $\frac{1}{2\chi_0}\left(\frac{3\delta r}{r_0}\right)^2$ et, d'autre part, à $\frac{n N_a g_0 \delta r^2}{2V}$, puisque le nombre des liaisons par centimètre cube est égal à $\frac{n N_a}{2V}$. Ceci donne

$$\frac{n N_a g_0}{2V} = \frac{9}{2\chi_0 r_0^2}. \tag{58}$$

Pour le fer, le nickel, le cobalt et leurs alliages, χ_0, égal à $\frac{3}{3C_1 + 2C_2}$, est voisin de $0,5.10^{-12}$; $\frac{n N_a g_0}{2V}$ est donc voisin de $1,5.10^{28}$ ergs/cm³.

19. Détermination de la surstructure d'orientation. — Soit un monocristal d'une solution solide à deux constituants A et B, telle que la concentration c_b du constituant B soit petite, et une certaine liaison B—B d'orientation α_1, α_2, α_3. En l'absence de déformation, cette liaison s'oriente au hasard et la valeur moyenne de α_i^2 est égale à $\frac{1}{3}$.

Appliquons maintenant au monocristal une traction simple P, orientée dans la direction β_1, β_2, β_3. Un calcul élémentaire d'élasticité, avec la relation (2) comme point de départ, montre que les composantes du tenseur de déformation prennent les valeurs

$$A_{ii} = \frac{P\beta_i^2}{2C_2} - \frac{C_1 P}{2C_2(3C_1 + 2C_2)}, \qquad A_{ij} = \frac{P\beta_i\beta_j}{2C_3}. \tag{59}$$

La variation δr de la distance interatomique correspondant à la liaison d'orientation α est donnée par l'expression suivante à laquelle, pour faciliter les calculs ultérieurs sans sacrifier la rigueur, nous avons ajouté une constante indépendante de α de manière à annuler la valeur moyenne de δr_α

$$\delta r_\alpha = \frac{P r_0}{2C_2}\left(-\frac{1}{3} + \sum \alpha_i^2 \beta_i^2\right) + \frac{P r_0}{C_3} \sum{}' \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j. \tag{60}$$

L'énergie élastique attachée à cette liaison augmente donc de $Q\,\delta r_\alpha$, d'après les relations (55) et (56), et la probabilité d'observer cette liaison dans l'orientation α_1, α_2, α_3, à la température T_1, est proportionnelle à $\exp\left\{-\frac{Q\,\delta r_\alpha}{kT_1}\right\}$ ou à $1 + \frac{2 g_0 D_0 \delta r_\alpha}{kT_1}$ puisque $\frac{Q\,\delta r_\alpha}{kT_1}$ est petit.

La répartition d'équilibre des atomes de l'alliage, à la température T_1 est ainsi définie par la probabilité précédente. Par une trempe rapide jusqu'à une température T_0 suffisamment basse pour que la diffusion soit impossible, il est possible de conserver cet état en faux équilibre, après avoir supprimé la traction P.

20. Anisotropie magnétique liée à la surstructure d'orientation créée par la déformation. — Soit alors γ_1, γ_2, γ_3 la direction actuelle de l'aimantation spontanée à la température T_0 : l'énergie magnétique d'une liaison d'orientation α_1, α_2, α_3

est $l_0 \left(\Sigma^2 \alpha_i \gamma_i - \frac{1}{3}\right)$. L'énergie moyenne w_m d'une liaison pour toutes les orientations possibles, compte tenu du facteur de probabilité calculé plus haut, s'écrit

$$w_m = \frac{2 P g_0 D_0 r_0 l_0}{k T_1} \left[\frac{s_4 - s_{22}}{2 C_2} \sum \beta_i^2 \gamma_i^2 + \frac{2 s_{22}}{C_3} \sum{}' \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j \right]. \quad (61)$$

La densité d'énergie correspondante s'obtient en multipliant w_m par le nombre $\frac{c_b^2 n N_a}{2V}$ des liaisons B—B contenues dans 1 cm³.

En appliquant cette formule au cube à faces centrées ($n = 12$) dans la direction [100], on obtient une densité d'énergie d'anisotropie de la forme

$$D_u = C'_s \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right), \quad (62)$$

en désignant par θ l'angle de l'aimantation avec la direction de la traction P. Le coefficient C'_s est donné par

$$C'_s = \frac{3 S L_0 P D_0}{8 C_2 \varkappa_0 R T_1 r_0}. \quad (63)$$

En ce qui concerne la direction [111], le résultat s'obtient en remplaçant $2C_2$ par C_3 dans la relation (63). Dans cette relation, nous avons, d'après le paragraphe 11, remplacé c_b^2 par S pour rendre la formule valable dans tout l'intervalle des concentrations, S étant défini par l'équation (43).

Nous sommes maintenant en mesure de préciser l'ordre de grandeur du phénomène attendu. Prenons

$$c_a = c_b = 0,5; \quad v = 0; \quad C_2 = 0,45.10^{12};$$
$$\varkappa_0 = 0,5.10^{-12}; \quad R = 8,32.10^7; \quad T_1 = 800°\text{K};$$
$$P = 10^9, \quad \text{soit } 10 \text{ kg/mm}^2$$
$$L_0 = 10^9 \text{ ergs/cm}^3 \quad \text{et, enfin,} \quad \frac{D_0}{r_0} = \frac{1}{150},$$

on trouve $C'_s = 10^4$ ergs/cm³.

Cet effet doit donc être facile à mettre en évidence.

21. **L'effet Chikazumi.** — Dans un Mémoire auquel nous avons fait allusion plus haut (§ 13), Chikazumi suppose [11] que l'ordre directionnel est créé par la magnétostriction. Or la différence de longueur entre une liaison parallèle à la direction de l'aimantation spontanée et une liaison perpendiculaire est égale à $\frac{3}{2} r_0 \lambda_{100}$. Il en résulte donc, d'après les résultats du paragraphe 18, que la permutation de deux atomes A et B, qui provoque le passage d'une liaison A—B de la direction parallèle à J_s à une direction perpendiculaire, est accompagnée d'une variation d'énergie w'' donnée par

$$w'' = \pm 3 g_0 D_0 r_0 \lambda_{100}. \quad (64)$$

Dans le cas du permalloy à 25 pour 100 Ni, en prenant

$$N_a g_0 = 1,5.10^{28}, \quad r_0 = 2,5.10^{-8},$$
$$\frac{D_0}{r_0} = \frac{1}{150} \quad \text{et} \quad \lambda_{100} = 10.10^{-6},$$

on trouve que $N_a w''$ est voisin de 2.10^6 ergs. Cette énergie est faible. Les densités d'énergie d'anisotropie magnétique auxquelles elle donne naissance sont données par la relation (45), où il suffit de remplacer L_1 par $N_a w''$. Comme L_1 est au moins égal à 10^8 ergs et $N_a w''$ voisin de 2.10^6 ergs, il en résulte que l'effet Chikazumi est négligeable devant les effets que nous avons étudiés dans la seconde partie de ce Mémoire.

22. **L'anisotropie magnétique des ferronickels laminés à froid.** — La théorie précédente paraît donner la clé des propriétés très remarquables des ferronickels laminés à froid et en particulier des résultats de Rathenau et Snoek [16]. Il s'agit de tôles auxquelles on a donné, par un sévère laminage à froid suivi d'une recristallisation à haute température, un état quasi unicristallin : les orientations de tous les cristallites sont très voisines les unes des autres, avec le plan (100) dans le plan de la tôle et la direction [010] dans le sens du laminage. Les deux directions [010] et [001] sont alors équivalentes du point de vue magnétique. Si l'on procède ensuite à un nouveau laminage, cette fois-ci modéré, soit dans la direction [010], soit dans la direction [001], de manière à réduire l'épaisseur d'un tiers, l'orientation des cristallites ne change pas, mais la tôle acquiert néanmoins une très forte anisotropie magnétique uniaxiale, telle que la direction perpendiculaire au sens du laminage devienne direction de facile aimantation.

La densité d'énergie magnétique est de la forme $-K_0 \cos^2\theta$ en désignant toujours par θ l'angle de l'aimantation avec la direction du laminage. La constante $-K_0$, nulle pour le nickel pur, croît régulièrement avec la proportion de fer et passe par un maximum voisin de 2.10^5 ergs/cm³ pour 50 pour 100 de fer et décroît ensuite rapidement. L'hypothèse de tensions internes résiduelles n'explique pas ces faits : d'une part ces tensions internes devraient avoir des signes et des orientations variées et s'équilibrer en moyenne pour donner un effet total sensiblement nul; d'autre part, l'effet est nul pour le nickel dont la magnétostriction est grande tandis qu'il est important ($K_0 = -0,4.10^5$ ergs/cm³) au voisinage de 20 pour 100 de fer, là où précisément la magnétostriction est nulle.

Nous proposons d'interpréter ces phénomènes par l'hypothèse d'une *surstructure d'orientation* développée par la pression exercée au cours du laminage : cette pression doit être de l'ordre de 50 à 100 kg/mm² : l'ordre de grandeur nécessaire est atteint comme

nous l'avons montré plus haut (§ 20). La déformation plastique joue ici un rôle essentiel, car elle permet aux atomes de prendre leur répartition d'équilibre, bien que la température ordinaire où l'on opère soit bien inférieure à la température de recristallisation. On sait d'ailleurs depuis longtemps que le travail à froid et les déformations plastiques sont susceptibles de hâter l'établissement de l'ordre à courte distance, comme le rappelle Averbach [17] dans un article récent.

L'hypothèse d'une surstructure d'orientation permet d'interpréter les caractéristiques essentielles du phénomène, telles que son absence pour le nickel pur, le maximum au voisinage de 50 pour 100 Fe et l'insensibilité aux variations de la magnétostriction avec la composition. En ce qui concerne l'allure de la variation de K_0 avec la composition, il semble qu'au voisinage du nickel, $-K_0$ croisse d'abord moins rapidement avec c_b que ne l'indique la formule en $c_a^2 c_b^2$. Cela provient peut-être de ce que la pression qui est nécessaire pour obtenir un même taux de déformation plastique est bien plus faible au voisinage du métal pur qu'au voisinage de la composition FeNi. Cela peut provenir aussi de la non-idéalité de la solution solide, comme nous l'avons signalé à la fin du paragraphe 11.

Lorsque l'on opère en laminant à froid un grand monocristal, les résultats sont analogues aux précédents et s'interprètent de la même façon. Il en est encore de même par étirage à froid d'une bande quasi unicristalline : la direction de facile aimantation est toujours perpendiculaire au sens de l'étirage. Au contraire, les phénomènes sont entièrement différents lorsque l'on opère avec des bandes polycristallines formées de cristallites orientés au hasard. En laminant à nouveau ou en étirant de telles bandes, on crée une anisotropie magnétique uniaxiale de signe contraire à celle qui avait été obtenue pour les bandes quasi unicristallines. La direction de facile aimantation correspond maintenant au sens du laminage ou à la direction de l'étirage.

Il semble que l'on puisse expliquer ces très curieux résultats par un mécanisme analogue à celui qui a été proposé, selon les idées de Masing [18], pour interpréter le processus de restauration après fluage, interprétation identique d'ailleurs à celle de l'effet Bauschinger, donnée antérieurement par Heyn [19]. Dans un polycristal, la capacité de déformation dépend énormément de son orientation et de l'orientation des cristallites voisins. Certains cristallites A, qui possèdent une limite élastique particulièrement élevée, ne subissent au cours de la déformation plastique générale qu'une déformation élastique. Au contraire, d'autres cristallites B possèdent une basse limite élastique et subissent une importante déformation plastique qui donne naissance à une surstructure d'orientation. Lorsque le système des tensions extérieures est relâché, les cristallites A tendent à reprendre leur forme primitive et font subir aux cristallites B voisins une déformation plastique de signe contraire à celle qui avait été produite par le système des tensions extérieures antérieurement appliqué. Cette seconde déformation plastique efface la surstructure d'orientation primitive et en produit une nouvelle, complémentaire en quelque sorte de la première, qui est accompagnée d'une anisotropie magnétique de signe contraire à l'anisotropie primitive.

Les grandes lignes des phénomènes observés par Rathenau et Snoek paraissent ainsi expliquées. Quant aux détails des résultats expérimentaux, il est assez vain d'essayer de les préciser en l'absence de données sur les efforts mécaniques mis en jeu au cours du laminage ou de l'étirage et aussi longtemps que des expériences de ce genre n'auront pas été reprises dans des conditions mieux définies, notamment en ce qui concerne l'orientation de l'aimantation au cours de la déformation plastique : nous avons en effet montré plus haut (§ 17) que la formation des surstructures d'orientation est aussi bien conditionnée par l'orientation de l'aimantation spontanée que par le système des tensions mécaniques appliquées.

Manuscrit reçu le 5 janvier 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Kittel C. — *Rev. Mod. Physics*, 1949, **21**, 541.
[2] Néel L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 1613.
[3] Becker R. — *Z. Physik*, 1930, **62**, 253.
[4] Bozorth R. M. — *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 42.
[5] Kronenberg K. — Communication personnelle.
[6] Yvon J. — *Cahiers de Physique*, 1945, n° 28, 1.
[7] Fournet G. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 374.
[8] Kaya S. — *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 49.
[9] Bozorth R. M. et Dillinger J. F. — *Physics*, 1935, **6**, 285.
[10] Chikazumi S. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1950, **5**, 327.
[11] Chikazumi S. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1950, **5**, 333.
[12] Rathenau G. W. — *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 55.
[13] Heidenreich R. D. et Nesbitt E. A. — *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 352.
Nesbitt E. A. et Heidenreich R. D. — *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 366.
[14] Bozorth R. M. et Walker J. G. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1209.
[15] Bozorth R. M. — Ferromagnetism, D. Van Nostrand Co, New-York, 1951.
[16] Rathenau G. W. et Snoek J. L. — *Physica*, 1941, **8**, 555.
[17] Averbach B. L. — A Seminar on the cold working of Metals. *Amer. Soc. Metals*, Cleveland, Ohio, 1949, p. 262.
[18] Masing G. — *Wiss. Siemens Konz.*, 1924, **3**, 231; 1925, **4**, 244; 1925, **5**, 135.
[19] Heyn E. — *Festband Kaiser Wilhelm Gesell.*, 1921, p. 131; *J. Inst. Metals*, 1914, **12**, 3.

ÉTUDE DES PHOTODÉSINTÉGRATIONS A L'AIDE DES ÉMULSIONS PHOTOGRAPHIQUES : PHOTODÉSINTÉGRATION DU CARBONE EN TROIS PARTICULES α. II. (1)

Par Raymond CHASTEL,
Laboratoire de Chimie Nucléaire, Collège de France.

Sommaire. — L'étude de la réaction $^{12}_{6}C$ (γ, 3 α) est précédée d'une analyse des facteurs correctifs intervenant dans la détermination de la dose de rayonnement reçue en chaque point de la plaque (correction sur l'angle solide d'irradiation, correction sur la variation de la transmission de l'écran de filtration utilisé). La reconstitution des phénomènes nucléaires tels qu'ils sont produits dans l'émulsion vierge et la précision des mesures au microscope sont discutées. La discrimination des étoiles de photodésintégration de celles de la réaction $^{12}_{6}C$ (n, n') 3α produites par les neutrons parasites est décrite.

Une discussion détaillée des différentes hypothèses relatives au mécanisme de la réaction est donnée. Outre le passage par l'intermédiaire d'un noyau $^{8}_{4}Be$, dans son état fondamental ou dans un état excité, le mécanisme de tripartition du noyau $^{12}_{6}C$ excité par les radiations de 14,8 et 17,6 MeV est examiné.

L'utilisation de la valeur de la section efficace de cette réaction a permis de déterminer les doses de radiations reçues par les émulsions irradiées et ensuite de remonter à l'intensité du rayonnement γ émis par la cible.

TROISIÈME PARTIE.

Les étoiles de photodésintégration du carbone $^{12}_{6}C$ en trois particules α ont été observées dans des plaques irradiées pour étudier en même temps les photoprotons du cuivre. Le développement de la section suivante s'applique donc également à l'étude des photoprotons du cuivre traité dans l'article III.

A. GÉOMÉTRIE DES IRRADIATIONS.

Les plaques utilisées étaient des plaques Ilford d'un format sensiblement égal à celui des lames standard de microscope; elles étaient disposées perpendiculairement à l'axe du tube accélérateur de protons, cet axe venant percer le plan de l'émulsion au milieu de la longueur des plaques, il en résultait donc que les phénomènes produits dans l'émulsion avaient une symétrie cylindrique par rapport à l'axe du tube. La certitude de cette symétrie cylindrique était en outre accrue par la rotation des plaques autour de cet axe au cours des irradiations. La méthode la plus logique de dépouillement microscopique des plaques aurait donc consisté à balayer la surface examinée suivant des arcs de cercle axés suivant la trace de l'axe de symétrie, cela aurait nécessité une platine de microscope possédant un mouvement de rotation autour d'un point réglable.

Le problème de la réalisation mécanique de platines de microscopes bien adaptées à l'étude des émulsions nucléaires n'est pas résolu de façon satisfaisante par les constructeurs de microscopes, Cosyns [1] vient seulement de publier récemment l'étude d'une platine de précision adaptée aux mesures angulaires, son microscope constitue un perfectionnement très important dans cette voie. Nous avons donc effectué le dépouillement des plaques en utilisant une platine classique à deux déplacements rectangulaires : déplacement en x suivant la grande dimension de la plaque et déplacement en y, suivant la largeur.

Ces circonstances ont légèrement compliqué les déterminations des angles solides et des facteurs d'absorption correspondant à chaque bande microscopique examinée.

1. **Détermination des angles solides.** — La figure 12, représente une coupe méridienne du porte-cible et de la disposition des plaques irradiées. Le

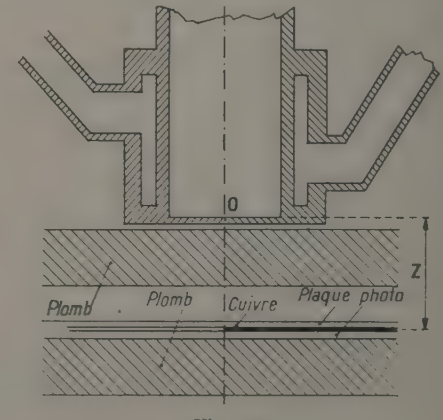


Fig. 12.

(1) Cet article est le second d'une série de trois articles que nous désignerons dans le texte suivant par [I], [II], [III].

faisceau de protons fournissait sur la cible de lithium une tache de 1 cm de diamètre environ; en toute rigueur, la source γ ne peut pas être considérée comme ponctuelle, cependant nous avons vérifié par activation de détecteur de cuivre que l'intensité du rayonnement obéissait à la loi de l'inverse du carré de la distance à partir d'une distance de 15 mm; or ici la distance minima de la source à l'émulsion est $z = 21$ mm, nous considérerons donc par la suite la source comme assimilée à un point o, trace de l'axe du tube sur le plan du porte-cible.

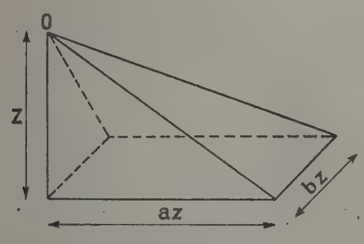


Fig. 13.

Un rectangle de plaque irradié dans ces conditions est vu de la source sous un angle solide Ω tétraédrique (*fig.* 13), les valeurs de Ω en fonction des dimensions $x = az$ et $y = bz$ du rectangle sont données par :

$$\Omega = \operatorname{arc\,tg} \frac{ab}{\sqrt{a^2 + b^2 + 1}}.$$

Les valeurs de Ω pour les différentes valeurs de a et b sont données dans les *Tables numériques universelles* de M. Boll [3]. Nous avions ici

$$b_{\max} = \frac{25,2}{21} = 1,2 \qquad \text{et} \qquad a_{\max} = \frac{38}{21} = 1,81.$$

Nous avons porté dans le tableau suivant les valeurs de Ω pour $b = 1,2$ et des valeurs croissantes de a. La courbe de variation de Ω en fonction de $x = az$ est tracée sur la figure 14.

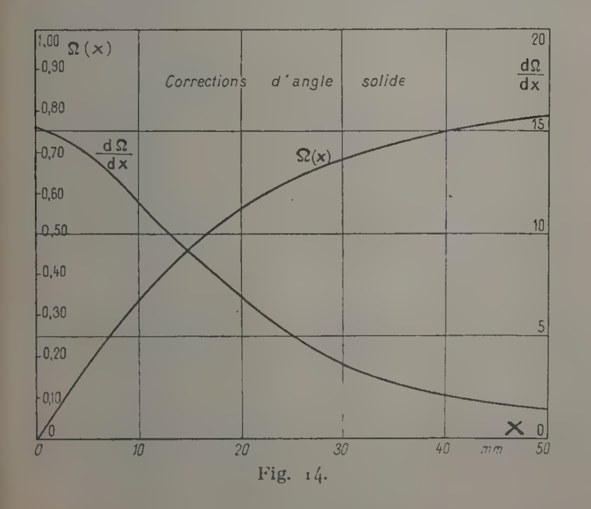


Fig. 14.

L'angle solide élémentaire ΔΩ correspondant à une bande microscopique de largeur Δx = longueur du micromètre oculaire et de longueur égale à by avec $b = 1,2$ située à une distance x du plan de symétrie de la plaque est proportionnel à la dérivée $\frac{d\,\Omega(x)}{dx}$, nous avons porté dans le tableau les valeurs de cette dérivée lues sur la courbe. La courbe représentative de cette dérivée est tracée sur la figure 14. L'angle solide $\Delta\Omega(x)$ correspondant à une bande microscopique située à x mm du plan de symétrie est donc :

$$\Delta\,\Omega(x) = \Delta\,\Omega(0)\frac{\frac{d\,\Omega(x)}{dx}}{\frac{d\,\Omega(0)}{dx}},$$

les valeurs $\frac{d\,\Omega(x)}{dx}$ et $\frac{d\,\Omega(0)}{dx}$ étant lues sur les courbes.

a.	$x = az$ (mm).	$\Omega(x)$.	x. (mm).	$\frac{d\Omega}{dx}$.	x.	$\frac{d\Omega}{dx}$.
0,1.....	2,1	0,0765	0......	15,4	24	4,6
0,2.....	4,2	0,1512	2......	14,4	28	4,1
0,4.....	8,4	0,2893	4......	13,6	32	3,2
0,6.....	12,6	0,4063	6......	13,5	36	2,6
0,8.....	16,8	0,5005	8......	12,8	40	2,1
1,0.....	21,0	0,5643	10......	11,8	44	1,9
1,2.....	25,2	0,6313	12......	10,3	50	1,5
1,4.....	29,4	0,6753	14......	9,8	–	–
1,7.....	35,7	0,7237	16......	8,8	–	–
2,0.....	42,0	0,7575	18......	7,6	–	–
2,5.....	52,5	0,7942	20......	6,9	–	–

2. Facteur d'absorption correspondant à une bande de balayage microscopique. — L'effet d'absorption du rayonnement γ dans l'écran de plomb pour une zone d'observation microscopique

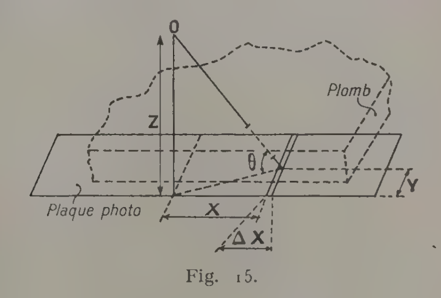


Fig. 15.

dans la plaque, de coordonnées (x, y), varie en fonction de x et y (*fig.* 15).

Le coefficient massique d'absorption des rayons γ de 17 MeV a été mesuré par Mc Daniel, Von Dardel, Walker [2] : la valeur moyenne de leurs résultats est $\frac{\mu}{\rho} = 0,0635$ cm²/g.

L'absorption pour une traversée de 10 mm de plomb (densité = 11,34) est :

$$I = I_0\, e^{-0,72}, \qquad \text{soit} \quad \frac{I_0}{I} = 0,49.$$

L'absorption pour un pinceau faisant un angle θ avec l'axe de symétrie est :

$$I = I_0\, e^{-\frac{\mu}{l}\frac{m}{\cos\theta}},$$

$$u = \operatorname{tg}\theta = \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}, \qquad I = I_0\, e^{-0,72\sqrt{1+\operatorname{tg}^2\theta}},$$

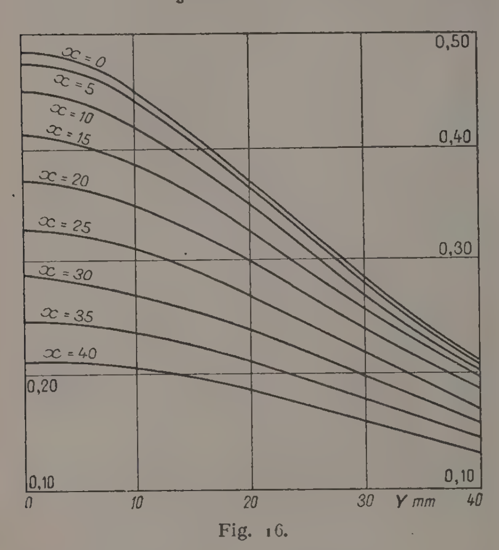


Fig. 16.

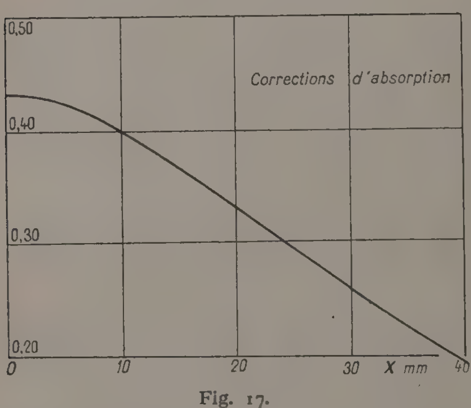


Fig. 17.

m étant la masse superficielle de plomb, en grammes par centimètre carré.

Nous avons calculé l'absorption $\frac{I}{I_0}$ en fonction de y pour différentes valeurs de x, nous avons obtenu le réseau de courbes de la figure 16.

La valeur moyenne de l'absorption pour une bande x est

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\text{moy}} = \frac{1}{y_1}\int_{y=0}^{y=y_1} e^{\left(-0,72\sqrt{1+u^2}\right)}\,dy.$$

Pour chacune des valeurs de x (considéré comme paramètre) l'intégrale a été déterminée par intégration graphique en pesant les courbes tracées sur papier millimétré découpées entre les abscisses $x = 0$ et $x = 25,2$ mm. La courbe ainsi obtenue est tracée figure 17.

Les calculs numériques des courbes de la figure 16 ont été facilités en utilisant les tableaux de valeurs numériques des fonctions [3] :

$$\sqrt{x^2+y^2}, \quad \sqrt{1+u^2} \quad \text{et} \quad e^{-x}.$$

B. Mesure des « étoiles de carbone ».

La recherche des étoiles a été faite au début avec un objectif Nachet × 100, puis avec l'objectif Cook × 45, mais, dans tous les cas, les mesures ont été faites avec l'objectif × 100 et une paire d'oculaires × 9 dont l'un comportait un micromètre oculaire. Les recherches des phénomènes ont été faites par différents observateurs et dans certains cas la même surface d'émulsion a été dépouillée par deux observateurs différents. Toutes les mesures ont été faites par le même expérimentateur ayant déjà un certain entraînement pour les mesures au microscope. La technique de mesure a été brièvement décrite [4].

Les buts poursuivis par cette étude comportant non seulement la mesure, mais encore le dénombrement des phénomènes observés, toutes les étoiles, quelle que soit leur orientation dans l'émulsion, devaient être mesurées; d'autre part, la rareté du phénomène excluait la possibilité de retenir seules les étoiles situées sensiblement dans le plan frontal du microscope. La mesure des trajectoires de particules α devait donc être suivie d'une reconstitution aussi précise que possible du phénomène tel qu'il a été produit dans l'émulsion vierge.

1. Mesures horizontales. — La projection horizontale des trajectoires α était mesurée au micromètre oculaire, avec un écartement d'yeux constant du binoculaire, dans ces conditions une division du micromètre oculaire correspondait à 0,985 μ, l'étalonnage ayant été fait à l'aide d'un micromètre objectif gravé Zeiss (1 mm divisé en 100). On peut estimer que l'erreur moyenne sur la mesure des longueurs des projections horizontales est de 0,5 μ (écart absolu moyen).

2. Mesures axiales. — Les mesures des projections verticales des traces étaient faites à l'aide du tambour gradué du déplacement lent du microscope en prenant les précautions citées par Vigneron [5].

La courbe d'étalonnage de la vis micrométrique avait été établie; cette courbe comportant un minimum, nous nous sommes placé, pour faire ces mesures, au voisinage du minimum, c'est-à-dire à

un endroit où l'étalonnage varie peu. Enfin la vis présente une variation périodique, la période étant d'un tour, pour éliminer cette influence sur les mesures, nous avons pris la moyenne de dix mesures faites en différents points d'un même tour de la vis. Une division du tambour correspond à 1,40 μ. Dans les conditions précisées ci-dessus, la précision est telle que l'écart quadratique moyen est de 0,35 μ pour l'ensemble des deux mesures nécessaires pour pointer les deux extrémités d'une trace. L'axe des z avait été orienté de la surface de l'émulsion vers la profondeur pour ces mesures.

3. **Mesures angulaires.** — Les angles entre les projections horizontales des traces ont été déterminés grâce à un index solidaire de l'oculaire muni du micromètre se déplaçant devant un cercle gradué en degrés, l'écart moyen est de l'ordre de 1°.

4. **Reconstitution des phénomènes dans l'émulsion vierge.** — Les émulsions développées subissent un affaissement par rapport à l'émulsion vierge, cet affaissement résulte du départ du plastifiant (glycérine) dans le premier bain de développement et du départ de l'halogénure d'argent non impressionné dans le fixage. Les cotes verticales mesurées dans l'émulsion développée et séchée doivent être multipliées par un facteur constant pour obtenir les cotes dans l'émulsion primitive. Nous avons utilisé le facteur K' dit facteur de multiplication des cotes verticales relatif au microscope utilisé [6]. Ce facteur déterminé pour une émulsion identique ayant subi le même traitement est :

$$K' = 3,10 \pm 0,05.$$

Ainsi la longueur vraie L d'une trace de longueur en projection horizontale l et de projection verticale h est :

$$L = C\sqrt{l^2 + K'^2 h^2} \qquad (C = 0,985), \tag{1}$$

L est en microns, l est mesuré en divisions du micromètre oculaire et h en divisions du tambour micrométrique.

L'angle d'inclinaison dans l'émulsion vierge d'une trace par rapport au plan horizontal est défini par :

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{k'h}{l}.$$

L'erreur relative sur le parcours de la particule résultant des erreurs sur les différents facteurs de la mesure est :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta C}{C} + \frac{l\,\Delta l}{L^2} + \frac{h^2 k'^2}{L^2}\frac{\Delta k'}{k'} + \frac{k'^2 h}{L^2}\Delta h. \tag{2}$$

C. Bilan des énergies.

Le bilan de la réaction :

$$^{12}_{6}\mathrm{C} + h\nu \rightarrow 3\,^{4}_{2}\mathrm{He} + Q \tag{3}$$

s'écrit :

$$E_\alpha = h\nu + Q, \qquad \text{avec} \quad Q = c^2[3M(\alpha) - M(^{12}_{6}\mathrm{C})]$$

en prenant les valeurs de Bethe [7]

$$M(\alpha) = 4,00390 \pm 0,00003$$
$$M(^{12}_{6}\mathrm{C}) = 12,00382 \pm 0,00004,$$

On obtient

$$Q = -7,34 \pm 0,12 \text{ MeV}.$$

Comme la réaction peut être produite par les deux raies du lithium la somme des énergies des trois particules α est l'une des énergies suivantes :

$$E'_\alpha = (17,6 \pm 0,04) - (7,34 \pm 0,12) = 10,26 \pm 0,14 \text{ MeV},$$
$$E''_\alpha = (14,8 \pm 0,8\ ) - (7,34 \pm 0,12) = 7,46 \pm 0,92 \text{ MeV}.$$

On pourra donc considérer que les étoiles mesurées satisfont au bilan des énergies si les énergies totales des traces α sont compatibles aux erreurs expérimentales près avec les valeurs E_α et E'_α.

Erreur expérimentale sur la détermination de l'énergie pour une « étoile type ». — Pour nous rendre compte de la précision expérimentale des mesures, nous allons faire à titre d'exemple le calcul d'erreur sur une étoile hypothétique dite « étoile type », nous allons admettre arbitrairement : 1° l'énergie cinétique disponible est distribuée également entre les trois particules et les trois traces font entre elles des angles de 120°; 2° l'orientation de l'étoile dans l'émulsion vierge est la suivante : une branche située sensiblement dans le plan horizontal (c'est un cas qui se rencontre assez fréquemment dans la pratique), le plan de l'étoile fait un angle dièdre de 45° avec le plan horizontal.

Dans ces conditions les parcours des traces font 16,75 μ dans l'émulsion vierge. La longueur en projection horizontale d'une trace inclinée est $l = 14,5\ \mu$ et sa projection verticale 2,7 μ dans l'émulsion développée et séchée.

En appliquant la formule (2) et en admettant pour les erreurs de mesure les valeurs indiquées dans la deuxième partie, on obtient pour les erreurs sur les parcours et sur les énergies les valeurs :

$$\frac{\Delta L_1}{L_1} = 7 \text{ pour } 100, \qquad \Delta E_1 = 0,2 \text{ MeV};$$
$$\frac{\Delta L_2}{L_2} = 7 \quad \text{»} \qquad \Delta E_2 = 0,2 \quad \text{»};$$
$$\frac{\Delta L_3}{L_3} = 3,5 \quad \text{»} \qquad \Delta E_3 = 0,1 \quad \text{»};$$

où L_1 et L_2 sont les traces inclinées et L_3 la trace horizontale.

L'erreur totale sur la mesure de l'énergie totale des particules α est 0,5 MeV dans le cas de cette « étoile type », ce qui donne une idée de la précision des mesures. Cette étoile peut être considérée comme présentant une difficulté moyenne de mesure.

Comme autre cause d'erreur dont il n'a pas été tenu compte, nous pouvons signaler l'influence de la variation d'humidité de l'atmosphère; Winand a signalé cette influence au Colloque de Photographie (Paris, septembre 1951), elle est de l'ordre de 4 pour 100 à 20°C pour une variation de l'humidité relative de l'air de 33 à 90 pour 100. La discussion a montré que la tendance actuelle consiste à supprimer à la fois l'affaissement des émulsions et l'influence des variations hygrométriques en faisant pénétrer une solution alcoolique de colophane dans les émulsions après fixage. Ce procédé est à l'étude dans différents laboratoires et très récemment Mignone (*Nuovo Cimento*, 1951, **8**, 896) vient d'obtenir des résultats intéressants en utilisant des solutions de glycérine.

La précision obtenue est du même ordre que celle annoncée par Goward et Wilkins (*Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63**, 662) dans une publication où ils avaient caractérisé la précision des mesures par une autre méthode.

D. Bilan des quantités de mouvement. Discrimination des étoiles produites par γ et par neutrons.

Les trois particules dont les traces constituent les branches des étoiles étant de masses égales, il est commode d'adopter comme unité de quantité de mouvement celle d'une particule α de 1 MeV, de cette façon les quantités de mouvement s'expriment numériquement par la relation :

$$P_\alpha = \sqrt{E_\alpha},$$

E_α étant exprimé en mégaélectrovolts.

Avec cette unité, la quantité de mouvement d'un photon γ d'énergie E_γ (MeV) est :

$$P_\gamma = \frac{E_\gamma}{c\sqrt{2M_\alpha}} = \frac{E_\gamma}{c\sqrt{2\times 4m}} = \frac{E_\gamma}{2\sqrt{2}\sqrt{mc^2}},$$

$mc^2 = 931$ MeV (masse au repos du proton), ce qui donne :

$$P_\gamma = 0{,}0116\,E_\gamma,$$

E_γ étant exprimé en mégaélectrovolts.

Pour un photon de 17,6 MeV, $P_\gamma = 0{,}2$.

Cette quantité de mouvement des photons est du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales de mesure sur les étoiles. On peut donc en première approximation négliger la quantité de mouvement du photon avec le rayonnement γ de la cible de lithium. Pratiquement les trois branches des étoiles de photodésintégration sont coplanaires aux erreurs de mesures près.

La désintégration du carbone en trois particules α peut être également provoquée par le choc inélastique d'un neutron rapide suivant la réaction :

$${}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{0}n + 3\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} - 7{,}34\ \mathrm{MeV}.$$

Cette réaction a été étudiés par Green et Gibson (*Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 296). J'avais également observé ces étoiles dans une émulsion irradiée aux neutrons rapides de la réaction ${}^{7}_{3}\mathrm{Li}\,(d,\,n)\,{}^{8}_{4}\mathrm{Be}$ avec les deutons de 6,7 MeV du cyclotron du Collège de France. Dans ces étoiles provoquées par les neutrons rapides, la somme des quantités de mouvements des trois particules α n'est plus négligeable.

Dans les plaques irradiées au rayonnement γ du lithium, les neutrons rapides résiduels ont une énergie suffisante pour provoquer cette réaction, la section efficace ($\sigma = 9.10^{-26}$ cm² pour $E_n = 13{,}2$ MeV) étant relativement grande par rapport à la section ${}^{12}_{6}\mathrm{C}\,(\gamma,\,3\alpha) : \sigma = (8 \pm 3).10^{-29}$ cm²; on rencontre donc dans l'émulsion un certain nombre d'étoiles provoquées par les neutrons. La discrimination entre ces deux sortes d'étoiles est faite par l'étude du bilan des quantités de mouvement de chaque étoile.

Pratiquement pour les premières étoiles trouvées, je faisais l'épure du phénomène reconstitué dans l'espace de l'émulsion vierge, je pouvais ainsi vérifier pour les étoiles de photodésintégration : que les trois branches étaient coplanaires aux erreur de mesure près et que la somme vectorielle des quantités de mouvement des trois particules α était compatible avec la quantité de mouvement du photon.

On peut également faire cette étude par un calcul de géométrie analytique.

Par la suite, j'ai fait cette étude avec un appareil analogue à celui de Telegdi et Zünti [11]. Ceci revient à matérialiser les extrémités des traces des trois particules α d'une étoile par les quatre pointes de tiges cylindriques métalliques pouvant glisser suivant leur axe. Ces tiges coulissent sur trois barres mobiles autour de la tige centrale dont la pointe figure le centre de l'étoile. L'échelle adoptée, 1 cm pour 1 μ dans l'émulsion, permet une précision de reconstitution de l'étoile dépassant largement la précision des mesures microscopiques et cette méthode est beaucoup plus rapide que les précédentes. Elle permet de vérifier la coplanarité des traces : les quatre pointes sont sensiblement dans un même plan (la distance d'une pointe au plan des trois autres atteignait exceptionnellement 1 cm, c'est-à-dire 1 μ dans l'espace de l'émulsion vierge pour les étoiles de photodésintégration), on a immédiatement la reconstitution de l'étoile dans son plan ce qui permet la mesure rapide des angles dans l'espace Φ_{ik} des couples de traces α de chaque étoile.

J'avais également envisagé l'utilisation d'une platine microscopique orientable montée sur rotule réalisée dans certains microscopes de minéralogie; pour amener le plan de l'étoile dans le plan frontal de l'objectif, mais la réalisation pratique de ce dispositif paraît difficile avec les grossissements assez élevés qu'il est nécessaire d'utiliser.

Il faut noter que les étoiles produites par les

neutrons pour être observables doivent correspondre à une énergie du neutron incident sensiblement supérieure au seuil de la réaction, comme $Q = -7{,}34$ MeV, il en résulte que la quantité de mouvement apportée par le neutron est loin d'être négligeable; il est donc possible de discriminer nettement les étoiles résultant des γ de celles produites par les neutrons.

Les étoiles de photodésintégration satisfaisant à la condition des quantités de mouvement permettent donc d'avoir l'énergie γ du rayonnement. C'est cette méthode qui a permis à Nabholz, Stoll et Wäffler [12], [13] d'étudier le rayonnement γ de la cible de lithium. J'ai également établi (*fig.* 9) l'histogramme du nombre d'étoiles de photodésintégration produites par des photons d'énergie comprise entre E_γ et $E_\gamma + \Delta E_\gamma$ ($\Delta E_\gamma = 0{,}5$ MeV). Ce qui permet, utilisant les valeurs de Walker et Mc Daniel [14] du rapport des intensités des deux raies γ de la cible de lithium :

$$\frac{I_{14,8}}{I_{17,6}} = 0{,}5,$$

d'avoir une valeur grossière du rapport des sections efficaces à 14,8 et 17,6 MeV

$$\frac{\sigma_{(14,8)}}{\sigma_{17,6}} \# 0{,}3.$$

E. Mécanisme de la réaction : ${}^{12}_{6}C(\gamma, 3\alpha)$.

L'étude du mécanisme de cette réaction, découverte par Hänni [15], a fait l'objet d'un grand nombre de publications dans lesquelles deux hypothèses ont été successivement émises : celle d'une succession de deux réactions à deux particules avec passage par un nuclide intermédiaire ${}^{8}_{4}Be$, ou celle d'une seule réaction, les trois α étant émis simultanément ou tripartition.

1. Hypothèse du passage par ${}^{8}_{4}Be$. — *a*. DISTRIBUTION DES ÉNERGIES DES PARTICULES α. — Lors des premières études du spectre énergétique des particules α, Hänni et Zünti [16] ont analysé le mécanisme de cette réaction, suivant la méthode décrite par Bethe [17] à propos de la réaction ${}^{11}_{5}B(p, 3\alpha)$, leurs résultats sont en accord avec le mécanisme suivant :

$$ {}^{12}_{6}C + \gamma \rightarrow {}^{8}_{4}Be^* + {}^{4}_{2}He,$$
$$ {}^{8}_{4}Be^* \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He,$$

le nuclide ${}^{8}_{4}Be^*$ intervenant à son niveau de 3 MeV. Les premières étoiles de carbone que j'ai moi-même observées dans l'émulsion photographique [18] s'accordaient avec ce mécanisme, toutefois la statistique semblait indiquer un déficit de trajectoires α ayant des énergies situées entre 2 et 3 MeV.

Le mécanisme précédent prévoyait en effet (pour la raie γ de 17,6 MeV) une émission de la première particule α avec énergie $E_{\alpha_1} \# 4{,}8$ MeV, le noyau ${}^{8}_{4}Be^*$ résiduel se désintégrant en vol de façon isotrope, ce qui fournissait une distribution continue des deux autres particules α avec des énergies variant entre :

$$E = \frac{1}{6}\left[\sqrt{A-U} \pm \sqrt{3U}\right]^2,$$

avec

$$A = E_\gamma + Q,$$
$$Q = c^2[M({}^{12}_{6}C) - M(3\alpha)] = -7{,}34\ \text{MeV}$$
$$U = 3\ \text{MeV},\quad \text{énergie d'excitation de } {}^{8}_{4}Be^*,$$

ce qui donne comme limites du fond continu :

$$E_{\min} = 0{,}01\ \text{MeV} \quad \text{et} \quad E_{\max} = 5{,}39\ \text{MeV}.$$

En réalité le niveau $U = 3$ MeV est très large (la demi-largeur expérimentale obtenue par Li et Ward Whaling [28] est 0,8 MeV), les valeurs indiquées sont donc des valeurs moyennes.

Goward, Telegdi et Wilkins [19] ont publié une étude en accord avec ce mécanisme.

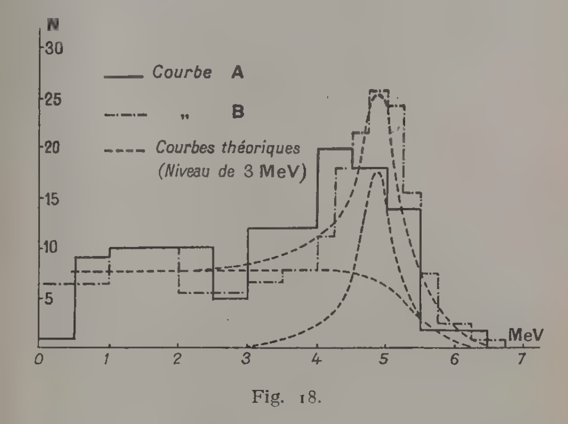


Fig. 18.

Telegdi et Zünti [20] ont publié une analyse plus poussée de ce spectre énergétique en tenant notamment compte de la largeur du niveau de 3 MeV de ${}^{8}_{4}Be^*$. Deux difficultés apparaissaient : d'une part un excès de trajectoires α entre 1 et 2 MeV et corrélativement un déficit de trajectoires pour les énergies comprises entre 2 et 3,5 MeV, d'autre part, le groupe correspondant aux premières particules α émises présente un élargissement du côté des faibles énergies. Ceci conduit les auteurs à admettre qu'un certain pourcentage de photodésintégrations a lieu avec passage par ${}^{8}_{4}Be^*$ à un niveau $E \# 8$ MeV, mais, toutefois, ne leur donne pas l'explication de la dissymétrie du groupe de particules α de :

$$ {}^{12}_{6}C + \gamma \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{8}_{4}Be^*.$$

La figure 18 A, montre la distribution énergétique que j'ai obtenue et la figure 18 B la même distribution obtenue par Telegdi et Zünti ramenée aux mêmes échelles.

C'est en présence de ce désaccord des résultats expérimentaux et de la courbe de distribution calculée que j'ai recherché une autre méthode d'analyse du mécanisme de cette réaction (hypothèse de la tripartition).

b. Diagramme des énergies d'excitation E^* de ${}^8_4Be^*$. — Si le couple i et j de particules α d'une étoile correspond aux particules α de désintégration en vol de ${}^8_4Be^*$, l'énergie d'excitation E^* de ce dernier nuclide est donnée par :

$$E^* = \frac{1}{2}(E_i + E_j) - (E_i E_j)^{\frac{1}{2}} \cos \Phi_{ij},$$

Φ_{ij} étant l'angle, dans l'espace de l'émulsion vierge, que font les deux trajectoires.

Mais, ainsi qu'il est souligné dans la publication de Telegdi et Zünti [20], le choix des deux particules résultant de la désintégration de ${}^8_4Be^*$ est impossible dans au moins 30 pour 100 des cas.

Cette difficulté a conduit Goward, Telegdi et Wilkins [19] et Telegdi et Zünti [20] à porter sur la distribution statistique des valeurs E^*, pour chaque étoile trois valeurs résultant de chacun des couples de particules α. Ainsi dans cette distribution $\frac{1}{3}$ seulement des valeurs portées a une signification, $\frac{2}{3}$ des valeurs n'ayant pas de signification (dans l'hypothèse du passage par un niveau de 3 MeV de ${}^8_4Be^*$).

Les trois valeurs de E^* examinées sans attribuer une importance particulière à $E^* \# 3$ MeV pour chaque étoile ont des valeurs se groupant autour de

$$E^* \# 3 \text{ MeV}, \quad E^* \# 5 \text{ MeV} \quad \text{et} \quad E^* \# 8 \text{ MeV}.$$

(ceci pour $E_\gamma = 17{,}6$ MeV).

c. Relations angulaires. — Dans le but de lever les difficultés examinées ci-dessus, j'ai cherché à procéder à une vérification des relations angulaires liant les angles Φ_{ij} du couple de traces i et j de particules α et l'angle Ψ_{ij} de leur vitesse dans le système du centre de gravité de i et j.

On a, en adoptant les notations de la figure 19, les relations (²) :

$$\operatorname{tg} \Phi_{ij} = \frac{2vV \sin \Psi_{ij}}{v^2 - V^2}, \qquad (a)$$

$$\operatorname{tg} \Phi_{jk} = \frac{-V \sin \Psi_{ij}}{v - V \cos \Psi_{ij}}, \qquad (b)$$

$$\operatorname{tg} \Phi_{ki} = \frac{-V \sin \Psi_{ij}}{v + V \cos \Psi_{ij}}. \qquad (c)$$

Cette vérification a été faite en collaboration avec M. Lurçat qui poursuit une étude théorique de cette réaction. Ces relations sont valables quel que soit le mécanisme, mais les valeurs numériques de V (vitesse commune des particules i et j dans le système de leur centre de gravité) et v (vitesse du centre de gravité des particules i et j), dépendent du mécanisme de la réaction : v et V sont fonction de l'énergie d'excitation E^* du ${}^8_4Be^*$ correspondant éventuellement au couple de particules i et j. On constate que ces relations donnant les trois angles Φ en fonction du paramètre Ψ sont vérifiées aux erreurs expérimentales près pour des valeurs de E^* de 3, 5 et 8 MeV correspondant aux trois permutations des couples de particules α attribuées successivement au nuclide ${}^8_4Be^*$.

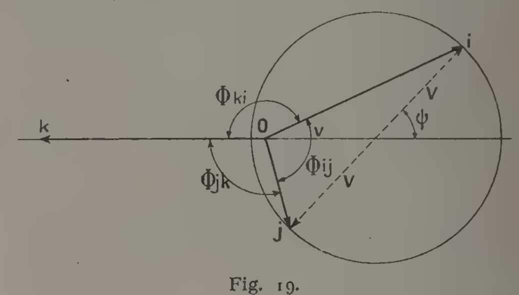


Fig. 19.

2. **Hypothèse de la tripartition.** — Telegdi et Verde [22] ont fait un calcul théorique de la section efficace de cette réaction en adoptant un « modèle en particules α », ils indiquent que la probabilité d'une réaction à trois particules ou tripartition doit croître lorsque l'énergie du quantum responsable de la photodésintégration augmente. Étant données les difficultés théoriques d'utilisation d'un modèle satisfaisant pour les noyaux légers, j'ai tenté de confronter mes résultats expérimentaux avec l'hypothèse d'une réaction de tripartition [21], [23]. Cette étude a été faite avec le souci de considérer chacun des trois couples de particules α d'une étoile comme équivalents. En effet dans le cas d'une tripartition au moment de la séparation des trois ${}^4_2He$ et lorsqu'elles sont encore très voisines, chacune des particules α se trouve dans le champ électrostatique des deux autres et les charges et les masses étant égales, il semble logique de s'attendre à ce que la tripartition corresponde à un aspect symétrique de la désintégration. Ce raisonnement est analogue à celui que nous avons utilisé pour l'analyse des phénomènes de tripartition de l'uranium [24], [25].

J'ai donc fait figurer sur un diagramme triangulaire à la fois les trois angles $\Phi_{1,2}$, $\Phi_{2,3}$, $\Phi_{3,1}$, chacun de ces angles ayant comme coordonnées dans le triangle les valeurs : $\frac{\Phi_{1,2}}{2\pi}$, $\frac{\Phi_{2,3}}{2\pi}$, $\frac{\Phi_{3,1}}{2\pi}$, chaque étoile est ainsi représentée par un point, on constate que les points se groupent près du centre du triangle. Pour mieux se rendre compte de la répartition des points figuratifs, on peut porter les angles après

(²) La relation (*a*) primitivement indiquée dans ma publication [21] a été corrigée par un erratum sur la remarque de M. F. K. Goward que je remercie vivement.

classement en « petit », « moyen » et « grand », ceci correspond simplement à une rotation des étoiles dans leur plan en ajoutant éventuellement un retournement. On constate (*fig.* 20) que les points

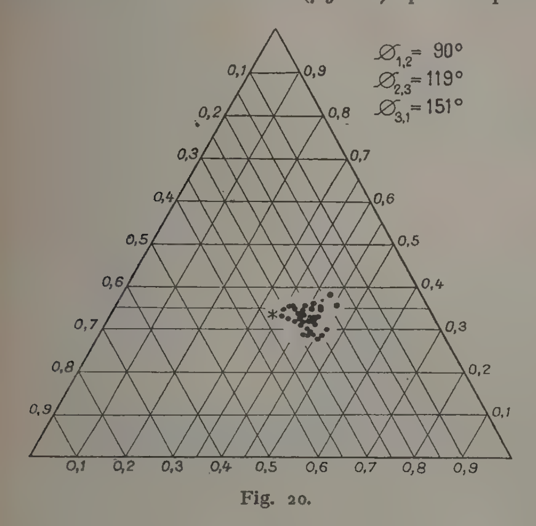


Fig. 20.

se groupent auprès d'un point situé près du centre du triangle correspondant aux angles moyens $\Phi_{1,2} \# 90°$; $\Phi_{2,3} \# 119°$; $\Phi_{3,1} \# 151°$. Il faut remarquer que le point moyen (centre de gravité des points figuratifs) n'est pas exactement au centre du triangle, on pouvait penser que la faible dissymétrie des étoiles s'expliquait par la quantité de mouvement du photon (négligée pour cette étude) un examen plus poussé montre que cette quantité de mouvement ne suffit pas, à elle seule, à expliquer entièrement la dissymétrie.

Pour une énergie γ donnée (ici 17,6 MeV) les énergies des trois particules α sont fixées lorsque les angles sont donnés, les énergies des trois particules α des étoiles se groupent donc autour des trois valeurs :

$$E_1 = 1,3 \text{ MeV}, \qquad E_2 = 3,6 \text{ MeV}, \qquad E_3 = 4,6 \text{ MeV}$$

(*fig.* 21 et 22).

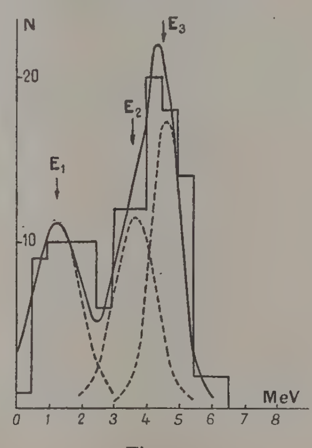


Fig. 21.

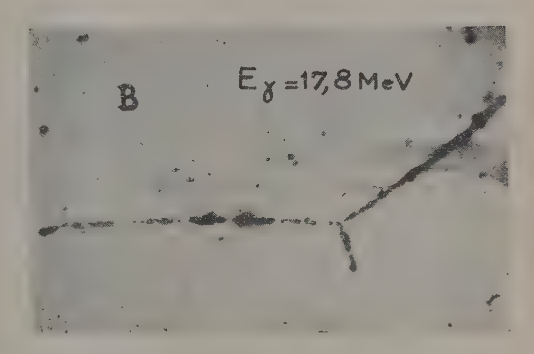




Fig. 22.

L'accumulation autour de $E_1 = 1{,}3$ MeV correspondrait au groupe des premières particules α attribué au passage par un niveau de 8 MeV de $^8_4$Be*. Et la superposition des accumulations de $E_2 = 3{,}6$ MeV et $E_3 = 4{,}6$ MeV expliquerait l'élargissement du groupe ayant son maximum vers 4,8 MeV, attribué au niveau de 3 MeV dans l'hypothèse d'une désintégration en deux étapes. On a en même temps une explication du déficit de particules d'énergies comprises entre 2 et 3,5 MeV.

Limitations expérimentales. — Les difficultés d'observations expérimentales dans l'émulsion photographique d'étoiles ayant une branche courte et dont les deux autres branches forment entre elles un angle voisin de 180°, introduisent une limitation tendant à donner une apparence symétrique aux étoiles effectivement observées (*fig.* 23). Un calcul

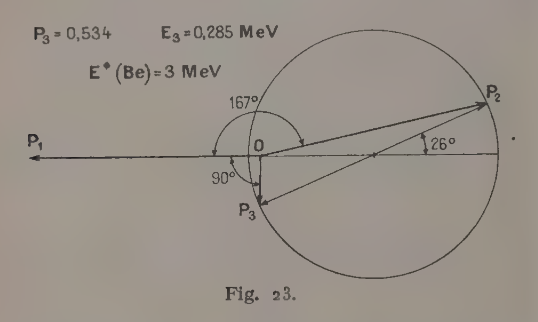


Fig. 23.

fait avec l'hypothèse de l'intervention d'un niveau de 3 MeV de $^8_4$Be* montre que pour une branche courte d'énergie minimum observable $E_\alpha = 0{,}3$ MeV (parcours dans l'émulsion de 1,5 μ), il correspond pour le plus petit angle $\Phi \neq 90°$, ce qui correspond sensiblement à la limite du groupement des points figuratifs sur le diagramme triangulaire (*fig.* 20)

On peut alors se demander si la faible probabilité des étoiles comportant une trajectoire α courte observée tient effectivement à la limitation expérimentale liée à l'utilisation de l'émulsion photographique ou si cette faible probabilité tient à une symétrie effective de la désintégration. Il semble qu'une étude à l'appareil à détente de Wilson pourrait diminuer un peu cette limitation expérimentale.

A ce point de vue une recherche spéciale d'étoiles anormales (comportant deux branches très rapprochées) n'a pas montré non plus d'étoiles ayant une branche très courte, ce qui est en faveur d'une symétrie effective de la désintégration.

J'avais envisagé la limitation expérimentale ci-dessus lors des publications [21] et [22] et j'ai été conduit à une analyse plus poussée de son influence après une discussion avec M. Vendryes que je tiens à remercier ici.

3. Discussion des mécanismes possibles de la réaction $^{12}_6$C (γ, 3 α). — Mettons tout de suite à part le cas particulier d'un passage par un $^8_4$Be à l'état fondamental, qui a été observé par divers auteurs [19], [20], [26] : il correspond à des étoiles ayant deux branches en forme de V dont les branches sont très resserrées, j'ai moi-même rencontré quelques étoiles pouvant s'interpréter de cette façon. La probabilité de ces étoiles est faible, de l'ordre de quelques unités pour 100.

L'hypothèse faisant intervenir un $^8_4$Be à un état excité aboutit à une sérieuse difficulté, c'est le fait qu'expérimentalement (pour une énergie γ de 17,6 MeV) il ne paraît pas possible de choisir entre trois éventualités se présentant pour chaque étoile : il est possible de faire intervenir un niveau, soit de 3 MeV, soit de 5 MeV, soit de 8 MeV pour $^8_4$Be. Cette ambiguïté rend très difficile l'étude des distributions angulaires de la désintégration de $^8_4$Be (dans le centre de gravité de ce dernier) par rapport à la direction de la première particule α [27].

Les résultats obtenus par Li et Ward Whaling [28] sur les spectres α des réactions $^8_3$Li (p, β) 2 α et $^{11}_5$B (p, α) 2 α, montrent que les niveaux de $^8_4$Be situés au voisinage de 3 MeV ne sont pas les mêmes pour ces deux réactions ainsi qu'on pouvait le penser auparavant. Les largeurs de ces niveaux apparaissaient anormales à ces auteurs qui avaient entrepris la recherche d'une structure fine. On est conduit à penser que l'étape finale de la réaction sur $^{11}_5$B donne lieu à un mécanisme différent de la désintégration de $^8_3$Li où il y a effectivement passage par un niveau de 3 MeV (environ) (phénomène des « marteaux » observés dans les émulsions nucléaires). Dans le cas de la réaction sur $^{11}_5$B, la grande largeur du groupe de particules α s'accorderait avec un mécanisme de tripartition [29], la réaction devrait donc s'écrire : $^{11}_5$B (p, 3 α). Cette interprétation devrait correspondre à un autre pic sur le fond continu du spectre α qui a peut-être échappé aux auteurs dont le but était d'étudier le groupe correspondant au niveau de 3 MeV.

Le mécanisme de la réaction :

$$^9_4\text{Be} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^1_0n + 3\,^4_2\text{He}$$

n'est également pas clairement établi, ici encore on peut considérer l'intervention d'un $^8_4$Be excité. D'une façon générale, il semble que l'on rencontre de grandes difficultés d'interprétation dans diverses réactions où comme étape intermédiaire pourraient intervenir des niveaux excités de $^8_4$Be.

L'hypothèse de la tripartition du nuclide « excité » $^{12}_6$C* pourrait lever un certain nombre de difficultés, cependant la symétrie qui semble liée à cette hypothèse est sujette à une sérieuse limitation des possibilités d'observation dans l'émulsion nucléaire.

Gunn et Irving [30] ont examiné théoriquement la possibilité de phototripartition de $^3_1$H et $^3_2$He, ils

indiquent que, sauf lorsque l'on est très près du seuil, les réactions à trois particules doivent être prédominantes, la plus grande partie de l'énergie de liaison est partie quand les désintégrations

$$^{3}_{1}H \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{2}_{1}D \quad \text{et} \quad {}^{3}_{2}He \rightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{2}_{1}D$$

ont eu lieu; en effet $^{2}_{1}D$ a une faible énergie de liaison. On peut rapprocher de ces cas la phototripartition du carbone : en effet, d'une part, la photodésintégration en trois particules α est la réaction qui a le seuil le plus bas et, d'autre part, lorsque la réaction :

$$^{12}_{6}C \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{8}_{4}Be$$

a eu lieu, l'énergie de liaison est complètement perdue puisque $^{8}_{4}Be$ est instable α. Ce rapprochement est en faveur de l'hypothèse de la tripartition.

En conclusion, après une analyse plus poussée, il résulte que le choix entre les deux hypothèses envisagées précédemment pour la photodésintégration du carbone en trois particules α, ne paraît pas possible de façon certaine dans l'état actuel de la question. Il faut attendre d'autres résultats expérimentaux sur les réactions pouvant faire intervenir le nuclide $^{12}_{6}C$ et donnant lieu à une désintégration en trois particules α. Toutefois il ressort de ce travail que les réactions à plusieurs particules pour les noyaux légers méritent d'être envisagées avec soin dans chaque cas. Et il est très possible que les divers mécanismes puissent intervenir les uns et les autres avec des probabilités qui restent à déterminer.

F. Dénombrement des étoiles de carbone.

Le produit $N \times K$ est proportionnel au nombre de quanta reçus par la surface examinée par chacun des observateurs; $K = f(x)\, g(x)$ étant le produit des facteurs de correction de diminution d'angle solide $f(x)$ et d'absorption du rayonnement $g(x)$. On peut définir le rendement des divers observateurs qui est :

$$R = \frac{\text{Nombre d'étoiles trouvées}}{N \times K}.$$

On constate que l'efficacité d'observation des différents expérimentateurs est très variable.

Observateur.	N° plaque.	Nombre de bandes examinées N.	N × K.	Rendement.	Nombre d'étoiles.
S.	156 A 1	297	85,45	0,25	21
S.	156 A 2	419	120,59	0,33	41
C.	156 A 2	41	15,56	1,6	25
A.	156 A 2	147	47,95	0,46	22
Totaux. . .		1274			109

Pour le calcul du nombre de quanta émis par le tube pendant l'irradiation, j'adopterai les comptages que j'ai effectués personnellement (obs. C).

La surface d'émulsion observée par l'ensemble des observateurs est 61 cm².

Calcul du nombre de quanta émis par la cible de lithium pendant l'irradiation. — Les dénombrements utilisés pour ce calcul ont été faits sur la plaque n° 156 A2.

Nombre d'étoiles trouvées : Net = 25;

Nombre de bandes microscopiques : 41,

$$N \times K = 15{,}56, \quad \text{avec} \quad K = f(x)\, g(x).$$

Volume d'émulsion examinée :

$$v = l \times L \times \varepsilon \times 41 = 2{,}4.10^{-2} \times 2 \times 300.10^{-4} \times 41 = 5{,}9.10^{-2}\ \text{cm}^3,$$

$l = 240\ \mu$ ou $2{,}4.10^{-2}$ cm (largeur du champ microscopique balayé);

$L = 2$ cm (longueur d'une bande microscopique);

$\varepsilon = 300\ \mu$ ou 300.10^{-4} cm (épaisseur d'émulsion).

Nombre de noyaux de carbone dans l'émulsion examinée :

$$N_c = \frac{m}{M} \times A \times v = 7{,}97.10^{20},$$

$m = 0{,}27$ (masse de carbone par centimètre cube d'émulsion, valeur fournie par Ilford LtD);

$M = 12$, masse atomique du carbone;

A = nombre d'Avogadro.

On a :

$$N_{et} = \sigma n_\gamma N_c,$$

n_γ = nombre de quanta reçus par le volume d'émulsion examinée;

σ = section efficace $^{12}_{6}C\ (\gamma,\ 3\,\alpha)$.

On prend :

$$\sigma(17{,}6 + 14{,}8) = (0{,}8 \pm 0{,}3).10^{-28}\ \text{cm}^2$$

déterminé par Wäffler et Younis [31]

$$n_\gamma = \frac{N_{et}}{\sigma N_c} = \frac{25}{0{,}8.10^{-28} \times 7{,}97.10^{20}} = 3{,}92.10^8\ \text{quanta}.$$

L'angle solide élémentaire $\Delta\Omega_0$ maximum (c'est-à-dire correspondant à une bande microscopique située à une distance $x = 0$ de l'axe de révolution de la cible) calculé à l'aide de la formule de l'angle solide tétraédrique (3) est :

$$\Delta\Omega_0 = 10{,}05.10^{-3}\ \text{stéradian}.$$

L'angle solide total correspond à la surface totale d'émulsion examinée (y compris le facteur de réduction équivalent à l'absorption du rayonnement) est égal à :

$$\Omega = \Delta\Omega_0 \times NK = 1{,}005 \times 15{,}56.10^{-2},$$

$$\Omega = 0{,}156\ \text{stéradian}.$$

Le nombre de quanta émis par la cible dans l'angle solide total pendant toute l'irradiation est :

$$\Sigma N_\gamma = \frac{4\pi}{\Omega} n_\gamma = \frac{12,6}{0,156} 3,92.10^8,$$

$$\Sigma N_\gamma = 3,16.10^{10} \text{ quanta.}$$

En cinquième partie (§ D), on trouve :

$$\Sigma N_\gamma = 1,36.10^{10} \text{ quanta.}$$

Ces deux valeurs peuvent être considérées comme en bon accord malgré leur écart important étant donnée la grande incertitude sur les sections efficaces et les erreurs expérimentales importantes résultant des nombreux facteurs correctifs utilisés dans la cinquième partie (§ C).

La valeur déterminée dans ce paragraphe est définie à 70 pour 100 près, compte tenu des erreurs expérimentales et de l'erreur annoncée par Wäffler et Younis sur leur détermination de section efficace (erreur qui comprend principalement l'incertitude sur la valeur absolue de l'intensité γ qu'ils ont utilisée).

Manuscrit reçu le 14 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Cosyns. — *Bull. Centre Phys. Nucl.*, Bruxelles, n° 30.
[2] Mc Daniel, Von Dardel et Walker. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 985,
[3] Boll. — *Tables numériques universelles*, Dunod, 1947.
[4] Chastel. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 291.
[5] Vigneron. — *Microscopie*, 1950, **2**, 26.
[6] Vigneron. — *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 305.
[7] Bethe. — *Elem. Nucl. Theory*, John Wiley and Son, New-York, 1947.
[8] Mignone. — *Nuovo Cimento*, 1951, **8**, 896.
[9] Goward et Wilkins. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63**, 662.
[10] Green et Gibson. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **62**, 296.
[11] Telegdi et Zünti. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, 745.
[12] Nabholz, Stoll et Wäffler. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, 858.
[13] Nabholz, Stoll et Wäffler. — *Helv. Phys. Acta*, 1952, **25**, 153.
[14] Walcker et Mc Daniel. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 314.
[15] Hänni. — *Diplôme*, Zürich, 1948.
[16] Hänni, Telegdi et Zünti. — *Helv. Phys. Acta*, 1948, **21**, 203.
[17] Bethe. — *Rev. Mod. Physics*, 1937, **9**, 217.
[18] Chastel. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 558.
[19] Goward, Telegdi et Wilkins. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, A **63**, 402.
[20] Telegdi et Zünti. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, 745.
[21] Chastel. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1440.
[22] Telegdi et Verde. — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 380.
[23] Chastel. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 318.
[24] Tsien, Ho Vigneron et Chastel. — *J. Physique Rad.*, 1947, **8**, 202.
[25] Tsien. — *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, 6.
[26] Wilkins et Goward. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, A **64**, 849.
[27] Telegdi. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 600.
[28] Li et Ward Whaling. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 661.
[29] Chastel. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 522.
[30] Gunn et Irving. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 1353.
[31] Wäffler et Younis. — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 614.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, AVRIL 1954, PAGE 251.

SUR LE PROBLÈME DES RÉSONANCES ENTRE PLUSIEURS NIVEAUX DANS UN ENSEMBLE D'ATOMES ORIENTÉS

Par C. BESSET, J. HOROWITZ, A. MESSIAH,
Service de Physique Mathématique, C.E.A., Saclay.

et J. WINTER,
Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure.

Sommaire. — Nous considérons l'effet sur un ensemble de systèmes quantiques à N niveaux inégalement peuplés, d'une radiofréquence perturbatrice appliquée pendant un temps limité, susceptible d'induire des transitions entre niveaux immédiatement voisins. En plus des résonances ordinaires correspondant à l'égalisation des populations de deux niveaux voisins que prévoit une théorie simple mettant en jeu l'interaction des deux niveaux avec le champ de radiofréquence sans tenir compte de l'existence des autres niveaux, la théorie complète prévoit toute une série de résonances plus fines. Ces prévisions sont en accord avec les résultats obtenus par Brossel, Cagnac et Kastler dans leurs expériences de résonance magnétique sur un jet d'atomes orientés optiquement.

1. Introduction et généralités. — Dans l'article précédent [1], Brossel, Cagnac et Kastler décrivent une série d'expériences de désorientation par résonance magnétique d'atomes de sodium préalablement orientés optiquement. Ils mettent bien en évidence les quatre résonances correspondant à l'égalisation des populations de deux niveaux voisins, comme le prévoit une théorie simple mettant en jeu l'interaction des deux niveaux avec le champ de radiofréquence sans tenir compte de l'existence d'autres niveaux. Si l'intensité du champ de radiofréquence est suffisante, ils observent également une série de résonances additionnelles très fines. Dans le présent travail, nous examinons le problème général des perturbations induites par une radiofréquence sur un système possédant un nombre quelconque de niveaux. Comme nous le verrons, la théorie prévoit bien l'apparition de résonances « d'ordre supérieur » telles que celles que Brossel et al. ont observées (1).

Considérons un système quantique possédant N états stationnaires $|m>$ d'énergies respectives $E_m (m = 1, 2, \ldots, N)$. Nous supposons qu'un ensemble de tels systèmes est soumis pendant un temps T à une perturbation de fréquence Ω susceptible d'induire des transitions entre niveaux immédiatement voisins (cas des transitions dipolaires). Soient P_m les populations initiales respectives des niveaux $|m>$. Il s'agit de déterminer les populations p_m des niveaux une fois que la perturbation a cessé d'agir.

Il suffit pour cela de connaître l'évolution au cours du temps d'un vecteur état $\mathbf{a}$ (défini par ses composantes a_m suivant le système des états non perturbés) dont on se donne la position $\mathbf{A}$ au temps $t = 0$ où la perturbation s'établit. Moyennant un choix convenable des phases des états non perturbés, l'évolution de $\mathbf{a}$ est gouvernée par l'équation ($\hbar = 1$) :

$$i \frac{d}{dt} \mathbf{a} = H \mathbf{a}. \tag{1}$$

Les éléments diagonaux de la matrice H sont :

$$H_m \equiv H_{mm} = E_m - m\Omega. \tag{2}$$

Leurs voisins immédiats :

$$H_{m,m+1} = H_{m+1,m} = K_m. \tag{2'}$$

Tous les autres éléments sont nuls. Les K_m que l'on peut prendre réels sans perte de généralité, sont liés à l'intensité du champ perturbateur.

Le problème se ramène à celui de la diagonalisation de la matrice hermitique réelle H. Il est facile de voir que H ne possède certainement aucune valeur propre dégénérée si les K_m sont tous différents de zéro (2).

Soit $\mathbf{u}^{(l)}$ le vecteur propre (réel) correspondant à la valeur λ_l propre :

$$H \mathbf{u}^{(l)} = \lambda_l \mathbf{u}^{(l)}, \tag{3}$$

Si A_m sont les composantes de $\mathbf{a}$ au temps $t = 0$, ses composantes au temps T sont :

$$a_m = \sum_{l,n} u_m^{(l)} e^{-i\lambda_l T} u_n^{(l)} A_n. \tag{4}$$

On passe aisément de la loi d'évolution d'un état

(1) De telles résonances d'ordre supérieur ont été observées également aux États-Unis par Kusch et par l'équipe travaillant sous la direction de Rabi et utilisant sa technique (Lettre du Professeur Rabi à M. Kastler).

(2) En effet, si les K_m sont tous différents de zéro, l'application répétée de H sur l'état non perturbé $|N>$ permet d'engendrer tout l'espace; ceci ne peut se produire que si H n'a aucune valeur propre dégénérée.

pur à celle d'un ensemble statistique défini par les populations initiales P_m. On trouve :

$$p_m = \sum_n \alpha_{mn} P_n, \quad (5)$$

avec :

$$\alpha_{mn} = \sum_{ij} u_n^{(i)} u_n^{(j)} u_m^{(i)} u_m^{(j)} e^{i(\lambda_i - \lambda_j)T}. \quad (6)$$

Dans la pratique, le temps T n'est pas défini de façon précise mais varie dans un certain intervalle $(T_0, T_0 + \Delta T)$. Il faut donc faire la moyenne de α_{mn} dans cet intervalle. Si :

$$(\lambda_i - \lambda_j)\Delta T \gg 2\pi. \quad (7)$$

et c'est ce que nous supposerons dans la suite, cette opération revient à ne retenir dans l'expression (6) que les termes $i = j$, autrement dit :

$$\alpha_{mn} = \sum_i u_n^{(i)2} u_m^{(i)2}. \quad (6')$$

C'est le comportement des α_{mn} en fonction de Ω que nous nous proposons d'étudier, on voit qu'il dépend uniquement des projections des vecteurs propres $\mathbf{u}^{(i)}$ de H sur les états non perturbés m et n [8].

2. **Cas de deux niveaux : $E_1 < E_2$.** — Les résultats sont bien connus. Introduisant la notation

$$\omega = \Omega - (E_2 - E_1), \quad (8)$$

on trouve :

$$p_1 + p_2 = P_1 + P_2, \quad (9a)$$

$$p_1 - p_2 = \frac{\omega^2}{\omega^2 + 4K^2}(P_1 - P_2). \quad (9b)$$

L'équation (9 b) montre qu'il existe une résonance autour de $\omega = 0$, fréquence à laquelle se produit l'égalisation des populations des deux niveaux. La largeur de cette résonance est $4K$; on voit donc qu'elle est proportionnelle à l'intensité de la perturbation.

D'autre part, la différence des deux valeurs propres de H est $\sqrt{\frac{\omega^2}{4} + K^2}$. La condition (7) s'écrit donc :

$$2\sqrt{\frac{\omega^2}{4} + K^2}\,\Delta T \gg 2\pi. \quad (10)$$

Pour que les formules (9) ne cessent jamais d'être valables, même à résonance, il est nécessaire que :

$$K\Delta T \gg \pi. \quad (10')$$

[8] Par suite de l'orthogonalité des $\mathbf{u}^{(i)}$,

$$\sum_m \alpha_{mn} = \sum_n \alpha_{mn} = 1.$$

d'où les résultats physiquement évidents :

a. La somme des populations des niveaux n'est pas modifiée par le champ perturbateur;

b. Si les populations sont égales à l'instant initial, elles le sont aussi à l'instant final.

3. **Cas de trois niveaux $E_1 < E_2 < E$.** — Il est commode d'introduire les quantités :

$$\left.\begin{array}{ll} S = P_1 + P_2 + P_3, & s = p_1 + p_2 + p_3, \\ C = 2P_2 - (P_1 + P_3), & c = 2p_2 - (p_1 + p_3), \\ D = P_1 - P_3; & d = p_1 - p_3, \end{array}\right\} \quad (11)$$

ainsi que

$$\omega = \Omega - \frac{E_3 - E_1}{2}, \qquad \varepsilon = E_2 - \frac{E_3 + E_1}{2}. \quad (12)$$

L'hamiltonien à diagonaliser s'écrit, à un multiple de la matrice unité près :

$$H = \begin{pmatrix} \omega - \varepsilon & K_1 & 0 \\ K_1 & 0 & K_2 \\ 0 & K_2 & -\omega - \varepsilon \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Nous posons également :

$$2N = K_1^2 + K_2^2, \quad (14a)$$

$$2L = K_1^2 - K_2^2. \quad (14b)$$

On trouve :

$$s = S, \quad (15a)$$

$$d = \alpha D + \beta C, \quad (15b)$$

$$c = 3\beta D + \gamma C, \quad (15c)$$

avec :

$$\alpha = \frac{1}{\Delta^2}[\omega^2(\omega^2 - \varepsilon^2)^2 + 4N\omega^2(2\varepsilon^2 + \omega^2) + 4N^2\omega^2 + 2L\omega\varepsilon(-\varepsilon^2 + 7\omega^2 - 7N) + L^2(\varepsilon^2 - 15\omega^2 + 6N)], \quad (16a)$$

$$\beta = \frac{1}{\Delta^2}[\omega\varepsilon N(4\omega^2 - N) + 2L(\omega^2\varepsilon^2 + \omega^4 - 2N\omega^2 + N^2) - 3\omega\varepsilon L^2], \quad (16b)$$

$$\gamma = \frac{1}{\Delta^2}[\omega^2(\omega^2 - \varepsilon^2)^2 + 4N\omega^2\varepsilon^2 + N^2(\varepsilon^2 - 3\omega^2) + 2N^3 + 2L\omega\varepsilon(-\varepsilon^2 + 3\omega^2 - 3N)], \quad (16c)$$

$$\Delta^2 = \omega^2(\omega^2 - \varepsilon^2)^2 + 2N\omega^2(5\varepsilon^2 + 3\omega^2) + N^2(\varepsilon^2 + 12\omega^2) + 8N^3 + 2L\omega\varepsilon(-\varepsilon^2 + 9\omega^2 - 9N) - 27L^2\omega^2. \quad (16d)$$

Les coefficients α_{mn} tels qu'ils ont été définis dans (6') s'en déduisent. On note d'ailleurs que $\alpha_{12}(\omega) = \alpha_{23}(-\omega)$. A titre d'illustration, les figures 1 et 2 donnent les coefficients α_{12} et α_{13} en fonction de Ω dans le cas particulier où $K_1 = K_2 = K$ pour les valeurs $\frac{1}{10}$, $\frac{3}{10}$ et $\frac{1}{2}$ de $\frac{K}{\varepsilon}$.

Qualitativement, les coefficients α, β, γ ont un comportement remarquable dans la limite où les perturbations K_1, K_2 sont suffisamment faibles. Si en effet :

$$K_1, \quad K_2 \ll \varepsilon, \quad (17)$$

on constate l'existence de trois résonances bien séparées au voisinage des valeurs $-\varepsilon$, 0, $+\varepsilon$ de la fréquence relative ω. La résonance $\omega = +\varepsilon$

correspond à l'égalisation des populations des niveaux voisins $1 \leftrightarrow 2$. On retrouve, dans cette limite, les formules de la théorie à deux niveaux données plus haut, la population du troisième niveau n'étant pratiquement pas affectée. Autour de $\omega = -\varepsilon$, on a une résonance analogue entre les niveaux voisins $2 \leftrightarrow 3$.

A ces deux « résonances primaires » s'ajoute une troisième résonance autour de la valeur $\omega = 0$, correspondant à l'égalisation des populations $1 \leftrightarrow 3$. En effet, dans la limite où ω, K_1, $K_2 \ll \varepsilon$, les équations (16) s'écrivent :

$$\left.\begin{aligned} \alpha &\simeq \frac{\left(\omega - \frac{L}{\varepsilon}\right)^2}{\left(\omega - \frac{L}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{N^2 - L^2}{\varepsilon^2}\right)} + o\left(\frac{N}{\varepsilon^2}\right), \\ \beta &\simeq o\left(\frac{N}{\varepsilon^2}\right), \\ \gamma &\simeq 1 + o\left(\frac{N}{\varepsilon^2}\right). \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Ceci peut s'interpréter comme une « résonance secondaire » de largeur

$$2\frac{\sqrt{N^2 - L^2}}{\varepsilon} = \frac{2 K_1 K_2}{\varepsilon},$$

donc plus étroite que chacune des « résonances primaires » dont les largeurs sont $4 K_1$ et $4 K_2$ respectivement.

Mathématiquement, chaque résonance correspond à une valeur de ω où H est presque dégénéré. Dans la limite où $K_1 = K_2 = 0$, les valeurs propres de H sont :

$$\lambda_1 = +\omega - \varepsilon, \qquad \lambda_2 = 0, \qquad \lambda_3 = -\omega - \varepsilon.$$

Elles deviennent deux à deux égales lorsque $\omega = \varepsilon$, 0, $-\varepsilon$ respectivement. Lorsque les perturbations K sont petites mais non nulles, il n'y a plus dégénérescence mais quasi-dégénérescence, les valeurs absolues des différences $\lambda_1 - \lambda_2$, $\lambda_1 - \lambda_3$, $\lambda_2 - \lambda_3$ passant respectivement par un minimum au lieu de s'annuler; ce minimum est de l'ordre de grandeur de la largeur de la résonance correspondante. Dans l'approximation (17) :

$|\lambda_1 - \lambda_2|$ atteint la valeur minimum $2 K_1$ lorsque $\omega = \varepsilon$;

$|\lambda_2 - \lambda_3|$ atteint la valeur minimum $2 K_2$ lorsque $\omega = -\varepsilon$;

$|\lambda_1 - \lambda_3|$ atteint la valeur minimum $\frac{2 K_1 K_2}{\varepsilon}$ lorsque $\omega = \frac{K_1^2 - K_2^2}{2\varepsilon}$.

Notons, en passant, que la condition (7) est encore plus restrictive au voisinage de la « résonance secondaire » qu'au voisinage des « résonances primaires ».

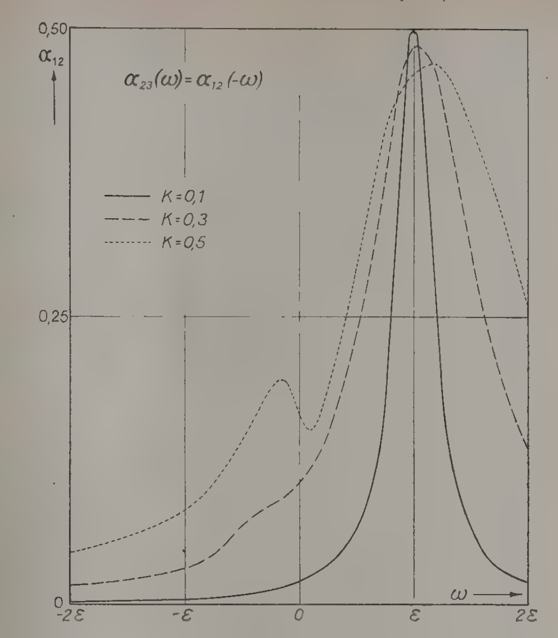


Fig. 1. — Cas de trois niveaux avec $K_1 = K_2 = K$. Comportement du coefficient α_{12} en fonction de la fréquence ω, lorsque

$$K = \frac{\varepsilon}{10}, \qquad K = \frac{3\varepsilon}{10} \qquad \text{et} \qquad K = \frac{\varepsilon}{2}.$$

α_{23} s'en déduit par symétrie autour de l'axe des ordonnées.

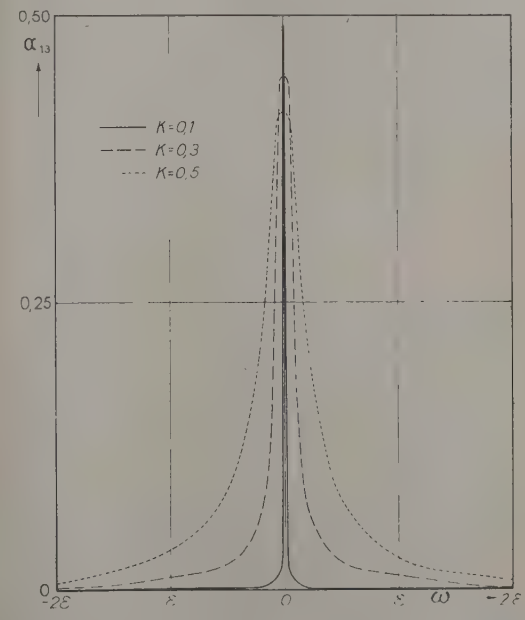


Fig. 2. — Cas de trois niveaux avec $K_1 = K_2 = K$. Comportement du coefficient α_{13} en fonction de la fréquence ω, lorsque

$$K = \frac{\varepsilon}{10}, \qquad K = \frac{3\varepsilon}{10} \qquad \text{et} \qquad K = \frac{\varepsilon}{2}.$$

4. **Cas général.** — Lorsque le nombre des niveaux est plus grand, le calcul exact des coefficients devient notablement plus long. Toutefois, il est possible de faire une extension semi-quantitative des cas simples précédemment traités dans la limite des perturbations faibles.

Soit H_0 l'opérateur obtenu en annulant tous les termes non diagonaux de H. En général, si les K sont suffisamment petits, les vecteurs et valeurs propres de H diffèrent peu de ceux de H_0 et l'on a :

$$\alpha_{mn} \simeq \delta_{mn}.$$

Plus précisément, la méthode de perturbation prévoit pour α_{mn} (pour fixer les idées nous supposons $m > n$ et $E_m > E_n$) la valeur approchée :

$$\alpha_{mn} = \left[\frac{K_n K_{n+1} \ldots K_{m-1}}{(H_n - H_{n+1})(H_n - H_{n+2}) \ldots (H_n - H_m)}\right]^2. \quad (19)$$

D'ailleurs, cette expression n'est valable que si $\alpha_{mn} \ll 1$ $(m \neq n)$ et correspond à une faible modification des populations initiales par le champ perturbateur. Elle cesse de l'être lorsque l'un quelconque des facteurs du dénominateur s'annule; de violentes modifications de population sont alors possibles. Ceci se produit pour des fréquences voisines de l'une des $\frac{N(N-1)}{2}$ valeurs :

$$\Omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{m - n}. \quad (20)$$

Lorsque $\Omega \simeq \Omega_{mn}$, comme on va le voir, la perturbation a pour effet d'égaliser pratiquement les populations $m \leftrightarrow n$. Nous disons qu'on a une résonance « d'ordre $(m-n)$ ». On obtient une estimation de sa largeur en déterminant le domaine de fréquences où α_{mn} donné par (19) est supérieur à 1, domaine où la théorie des perturbations est en défaut, soit :

$$L_{mn} \simeq \frac{2 K_n K_{n+1} \ldots K_{m-1}}{(m-n)! \prod_{k=n+1}^{m-1} (\Omega_{mn} - \Omega_{kn})}.$$

On voit que, les « résonances » sont d'autant plus étroites que leur ordre est plus élevé.

Comme dans le cas des trois niveaux, le phénomène est particulièrement facile à décrire dans le cas où les termes perturbateurs K sont suffisamment petits devant les distances entre résonances, pour que les $\frac{N(N-1)}{2}$ résonances soient bien séparées. Les valeurs propres et fonctions propres de H ont alors un comportement remarquable en fonction de Ω, lorsqu'on traverse une résonance.

1° La différence entre deux des valeurs propres de H passe alors par un minimum (en valeur absolue) que l'on peut calculer en négligeant des termes d'ordre supérieur; on trouve une valeur précisément égale à l'estimation de la largeur de la résonance donnée par l'équation (21);

2° Soient $\lambda^{(i)}$, $\lambda^{(j)}$ les deux valeurs propres qui deviennent très voisines au cours de la traversée de la résonance $m \leftrightarrow n$; supposons $\lambda^{(i)} > \lambda^{(j)}$. La différence $\lambda^{(i)} - \lambda^{(j)}$ devient très petite mais ne cesse jamais d'être positive. En deçà de la résonance, comme

$$E_m - m\Omega > E_n - n\Omega,$$

$\lambda^{(i)} \simeq E_m - m\Omega$ et sa fonction propre $\mathbf{u}^{(i)}$ est très voisine de $|m>$ tandis que $\lambda^{(j)} \simeq E_n - n\Omega$ et sa fonction propre est très voisine de $|n>$; au delà, $\lambda^{(i)} \simeq E_n - n\Omega$ et $\mathbf{u}^{(i)}$ vient pratiquement se confondre avec $|n>$, tandis que $\mathbf{u}^{(j)}$ s'approche de $|m>$. Les autres vecteurs propres sont peu affectés. Par suite α_{mn} croît brusquement de 0 à 1/2 environ puis redevient très petit tandis que les autres coefficients α (non diagonaux) restent faibles.

La résonance $m \leftrightarrow n$ se traduit donc bien par l'égalisation des populations p_m, p_n annoncée plus haut. En fait, la perturbation induit alors des transitions de l'état m à l'état n dans lesquelles le système absorbe ou émet $(m-n)$ quanta à la fois. A cet égard, le présent travail doit être rapproché de la discussion de Hughes et Grabner [2] concernant les transitions moléculaires à deux quanta, dont il est un complément et une généralisation.

Les résultats obtenus ici sont en accord avec l'interprétation physique donnée par Brossel et al. [1] concernant les phénomènes de « résonance double » et « triple » que ces auteurs observent. Pour des intensités de radiofréquence suffisamment faibles, seules les « résonances simples » sont observables, les résonances d'ordre supérieur sont trop étroites pour être détectées expérimentalement. Si l'on augmente progressivement l'intensité, les « résonances simples » s'élargissent, se recouvrent de plus en plus; les niveaux ayant un voisin commun peuvent être mis en communication et les « résonances doubles » ou « secondaires » apparaissent dans les zones de recouvrement, et ainsi de suite.

Dans toute cette étude, nous avons supposé que la condition (7) était remplie. Dans les expériences discutées au dernier paragraphe, la largeur ΔT de l'intervalle dans lequel varie le temps de perturbation peut être déterminée à partir de la distribution (maxwellienne) des vitesses des atomes dans le jet de sodium. ΔT étant ainsi donné, la condition (7) impose une limite inférieure aux $\frac{N(N-1)}{2}$ quantités $|\lambda^{(i)} - \lambda^{(j)}|$. Comme nous l'avons vu, ces quantités atteignent leur minimum au passage de la résonance qui leur correspond, minimum en gros égal à la largeur de ladite résonance. Au passage d'une résonance $m \leftrightarrow n$ de largeur L_{mn}, la condition (7) s'écrit donc :

$$L_{mn} \Delta T \gg 1. \quad (7')$$

Si la résonance est trop fine pour satisfaire à (7'), les termes oscillants de l'expression (6) ne disparaissent pas tous lorsqu'on fait la moyenne sur T et

les coefficients α, notamment α_{mm}, α_{mn} et α_{nn} ne sont plus donnés par (6'); en fait, la résonance existe toujours avec sensiblement même position et même largeur mais la forme de la raie est différente et cesse, en particulier, d'être indépendante de la durée moyenne de la perturbation. Avec un dispositif expérimental capable de résoudre des résonances suffisamment fines, il doit être possible de mettre en évidence de tels effets.

Nous tenons à remercier MM. J. Brossel et A. Kastler d'avoir attiré notre attention sur ce problème, et pour de nombreuses et fécondes discussions à son sujet.

Manuscrit reçu le 19 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Brossel J., Cagnac B. et Kastler A. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**.

[2] Hughes V. et Grabner L. — *Phys., Rev.*, 1950, **79**, 829.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, AVRIL 1954, PAGE 253.

INFLUENCE DE LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE SUR L'EFFET FARADAY ; DISCUSSION D UN EXEMPLE.

Par Guy PAQUETTE,

Physics Department, University of British Columbia, Vancouver, B. C. (Canada).

Sommaire. — Une théorie, proposée par Opechowski, donne le changement qui se produit dans la rotation paramagnétique de la lumière polarisée quand on introduit un champ magnétique de haute fréquence perpendiculaire au champ magnétique non oscillant. Dans le but d'obtenir des renseignements plus détaillés sur ce changement, la théorie a été appliquée au cas du fluosilicate de nickel hexahydraté. Les résultats sont présentés pour le cas où $T = 1{,}9^\circ$ K.

1. Introduction. — Comme l'a indiqué Kastler [1], la rotation paramagnétique (effet Faraday) du plan de polarisation de la lumière visible, observée dans un sel paramagnétique, devrait changer considérablement sous l'influence de la résonance paramagnétique. En d'autres mots, l'angle de rotation changera si le sel paramagnétique considéré est soumis à une radiation d'ondes ultra-courtes dont la fréquence correspond à une transition dipolaire magnétique entre les niveaux d'énergie des ions paramagnétiques responsables de la rotation Faraday.

Une théorie générale de cet effet a été proposée récemment par Opechowski [2], qui considère le cas général d'un milieu formé d'ions paramagnétiques, dans lequel se propagent deux radiations électromagnétiques de fréquences très différentes, par exemple la lumière et un champ magnétique de haute fréquence. Ses résultats, dans le cas de l'effet Faraday, peuvent se résumer comme suit :

Si nous appelons $\Delta\Omega_a^b$ la correction due aux transitions produites par le champ magnétique de haute fréquence entre deux niveaux d'énergie a et b de l'ion responsable de l'effet Faraday, la rotation totale Ω_a^b sera donnée par [1]

$$\Omega_a^b = \Omega + \Delta\Omega_a^b \tag{1}$$

[1] Les grandeurs Ω que nous appelons ici « rotations Faraday » sont des *vecteurs*, définis, par exemple, dans le travail d'Opechowski [2].

Ω est la rotation Faraday en l'absence du champ magnétique de haute fréquence. Elle est obtenue par la somme suivante, opérée sur tous les niveaux d'énergie :

$$\Omega = \sum_n \rho_n^0 \Omega_n, \tag{2}$$

où Ω_n est la contribution du niveau n à la rotation et ρ_n^0 est le facteur de Boltzmann :

$$\rho_n^0 = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}. \tag{3}$$

E_n est la valeur de l'énergie du niveau n.

Le terme $\Delta\Omega_a^b$ de l'équation (1) est donné par

$$\Delta\Omega_a^b = M_a^b(\rho_a^0 - \rho_b^0)(\Omega_b - \Omega_a). \tag{4}$$

Ce terme est proportionnel à la différence des populations des deux niveaux $(\rho_a^0 - \rho_b^0)$, et aussi à la différence de leurs contributions respectives $(\Omega_b - \Omega_a)$. M_a^b est un facteur donné par

$$M_a^b = \frac{1}{2}\,\frac{|\mathbf{m}_{ab}.\mathbf{H}|^2}{|\mathbf{m}_{ab}.\mathbf{H}|^2 + |\hbar a|^2 + \hbar^2(\omega_n - \omega_{ab})^2}\,\frac{\omega_n}{\omega_{ab}}, \tag{5}$$

où

H, est l'amplitude du champ magnétique de haute fréquence ;

ω_n, la fréquence angulaire du champ **H**;
$\mathbf{m}_{ab}$, l'élément de matrice du moment magnétique entre les états d'énergie a et b;
$\omega_{ab} = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$ la fréquence angulaire correspondant à la différence d'énergie des deux niveaux;
a, la réciproque du temps de relaxation spin-réseau.

Dans le but d'obtenir une idée de l'ordre de grandeur et des autres caractéristiques de cette variation de l'effet Faraday, la formule ci-dessus pour $\Delta\Omega_a^b$ a été appliquée au cas de l'effet Faraday dans le fluosilicate de nickel hexahydraté $NiSiF_6, 6\,H_2O$ qui a été discuté qualitativement par Kastler dans la note citée plus haut [1]. La raison pour le choix de ce sel est que l'effet Faraday y a été étudié expérimentalement d'une façon très complète et est très bien compris du point de vue théorique [3], [4], [5]. D'un autre côté, il faut souligner que la forme des courbes de résonance paramagnétique dans le cas du $NiSiF_6, 6H_2O$ paraît être principalement déterminée par l'interaction magnétique et l'interaction d'échange, [6], [7], et non pas par la relaxation spin-réseau, comme on l'a supposé dans la théorie de laquelle la formule donnant $\Delta\Omega_a^b$ dérive. Par conséquent, les considérations et les conclusions données ci-dessous ne doivent pas être prises trop à la lettre.

2. Cas de $NiSiF_6$, $6\,H_2O$. — Becquerel et Opechowski [4] ont établi que les niveaux les plus bas de l'ion Ni^{++} dans le cas du $NiSiF_6, 6\,H_2O$ sont un

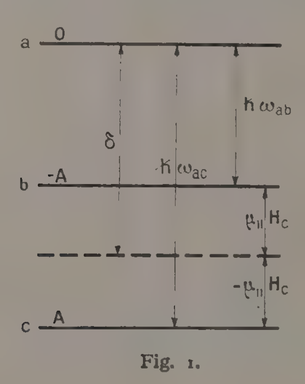


Fig. 1.

niveau doublement dégénéré et un niveau non dégénéré séparés par une distance δ (voir *fig.* 1). Les autres niveaux sont beaucoup plus hauts. La composante du moment magnétique du niveau dégénéré dans la direction de l'axe optique du cristal (axe des z) est $\mu_{\parallel} = 2,25\ \mu_B$, où μ_B est le magnéton de Bohr. A l'aide des fonctions d'onde données par Opechowski [4], on peut aussi montrer que la composante selon l'axe des x du moment magnétique entre les états a et b est égale à la composante x du moment magnétique entre les états a et c :

$$(m_x)_{ab} = (m_x)_{ac} = m_x = 1,32\,\mu_B. \qquad (6)$$

Dans la méthode de résonance paramagnétique employée pour étudier ces propriétés, l'ion Ni^{++} est soumis à un champ magnétique non oscillant H_c, appliqué dans la direction de l'axe optique (axe des z), de sorte que le niveau d'énergie le plus bas subit une séparation Zeeman. Un champ magnétique de haute fréquence et d'amplitude H est appliqué perpendiculairement au champ H_c, de façon que des transitions entre a et b et entre a et c (ce sont les seules permises) peuvent se produire quand ces niveaux ont une séparation appropriée. Pour diverses valeurs de la fréquence du champ H, il est possible d'étudier le comportement de $\Delta\Omega_a^b$ et de $\Delta\Omega_a^c$ quand le champ magnétique non oscillant H_c varie.

Si l'on dénote par A la contribution du niveau c à la rotation, la contribution du niveau b sera $-A$. La contribution du niveau a est nulle. Dans ces conditions, on peut montrer facilement que (1)

$$\Omega = \frac{A \sinh x}{\cosh x + \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{\delta}{kT}\right)}, \qquad \text{où} \quad x = \frac{\mu_{\parallel} H_c}{kT}.$$

Si l'on tient compte de la correction diamagnétique qui est proportionnelle à H_c, on écrit :

$$\Omega = \frac{A \sinh x}{\cosh x + \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{\delta}{kT}\right)} + V_d H_c, \qquad (7)$$

où V_d est la constante de Verdet diamagnétique.

Puisque, d'après la figure 1,

$$\hbar\omega_{ab} = \delta - \mu_{\parallel} H_c \quad \text{si} \quad \mu_{\parallel} H_c < \delta,$$
$$\hbar\omega_{ab} = \mu_{\parallel} H_c - \delta \quad \text{si} \quad \mu_{\parallel} H_c > \delta$$

et que

$$\hbar\omega_{ac} = \delta + \mu_{\parallel} H_c,$$

$\Delta\Omega_a^b$ peut s'écrire, si $\mu_{\parallel} H_c > \delta$:

$$\Delta\Omega_a^b = -\frac{A}{2}\,\frac{\mathcal{A}^2}{\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2 + (\alpha + \beta - x)^2} \times \frac{\alpha}{(x - \beta)}\,\frac{e^{-\beta} - e^{-x}}{\cosh x + \frac{1}{2}e^{-\beta}}, \qquad (8)$$

où

$$\mathcal{A} = \frac{H m_x}{kT}, \qquad \mathcal{B} = \frac{\hbar a}{kT},$$
$$\alpha = \frac{\hbar\omega_n}{kT}, \qquad \beta = \frac{\delta}{kT}.$$

(1) A partir d'ici, les symboles Ω et $\Delta\Omega$, qui signifiaient des vecteurs dans l'Introduction, désignent les composantes suivant la direction des z des mêmes vecteurs.

De la même façon,

$$\Delta\Omega_a^c = -\frac{A}{2}\,\frac{\mathcal{A}^2}{\mathcal{A}^2+\mathcal{B}^2+(\alpha-\beta-x)^2} \times \frac{\alpha}{(x+\beta)}\,\frac{e^x - e^{-\beta}}{\cosh x + \frac{1}{2}e^{-\beta}}. \tag{9}$$

Les quotients $\frac{\Delta\Omega_a^b}{\Omega}$ et $\frac{\Delta\Omega_a^c}{\Omega}$ ont d'abord été étudiés analytiquement après avoir négligé V_d. Le maximum est très près de la résonance ($\omega_{ab} = \omega_n$) et a lieu pour une valeur de x légèrement plus petite que celle à la résonance, et cela pour les deux fonctions. $\frac{\Delta\Omega_a^c}{\Omega}$ est toujours négatif. $\frac{\Delta\Omega_a^b}{\Omega}$ est négatif si $\mu_{\|}H_c > \delta$ et positif si $\mu_{\|}H_c < \delta$. Mais ce quotient n'est pas zéro quand $\mu_{\|}H_c \to \delta$; il se produit alors une petite discontinuité finie. Les courbes de résonance deviennent plus larges et plus aplaties quand $\mu_{\|}H_c \to \delta$.

Ensuite, on a tenu compte de la correction diamagnétique $V_d H_c$, et aussi de l'effet dû à l'interaction d'échange entre les ions, introduit d'une façon suggérée par Ollom et Van Vleck [6] qui ajoutent à H_c un « champ moléculaire » $\gamma(\Omega - V_d H_c)$. Ω s'écrit alors sous forme de relation implicite :

$$\Omega = \frac{A \sinh x'}{\cosh x' + \frac{1}{2}e^{-\beta}} + V_d H_c, \tag{10}$$

où

$$x' = \frac{\mu_{\|}}{kT}[H_c + \gamma(\Omega - V_d H_c)].$$

De la même façon, dans les expressions pour $\Delta\Omega_a^b$ et $\Delta\Omega_a^c$, x est remplacé par x'. Les quotients $\frac{\Omega\Delta_a^b}{\Omega}$ et $\frac{\Delta\Omega_a^c}{\Omega}$ ont été étudiés en fonction de x'; pour chaque valeur de x' utilisée, la valeur correspondante de H_c a été calculée, et les courbes tracées en fonction du champ.

3. Valeurs numériques et conclusions. — Comme le montre l'équation (5), les valeurs des corrections $\Delta\Omega_a^b$ et $\Delta\Omega_a^c$ à la résonance ($\omega_{ab} = \omega_n$) dépendent du moment magnétique m_x [éq. (6)] et du rapport $\frac{a}{H}$. D'un autre côté, pour pouvoir observer le phénomène expérimentalement, il semble nécessaire que Hm_x soit au moins de l'ordre de grandeur de $\hbar a$, c'est-à-dire :

$$\frac{H m_x}{\hbar a} \gtrsim 1. \tag{11}$$

m_x est constant, et est donné par l'équation (6). Si l'on substitue sa valeur numérique dans l'équation (11), on obtient la condition :

$$\frac{a}{H} \lesssim \frac{m_x}{\hbar} = 1{,}2.10^7 \text{ gauss}^{-1}\,\text{s}^{-1}. \tag{12}$$

Ainsi, dans le cas où $a = 10^{-9}\,\text{s}^{-1}$, H doit être de l'ordre de 100 gauss. Si a est pris égal à $10^7\,\text{s}^{-1}$, on peut prendre H de l'ordre de 1 gauss.

Les valeurs de δ (qui varie avec la température),

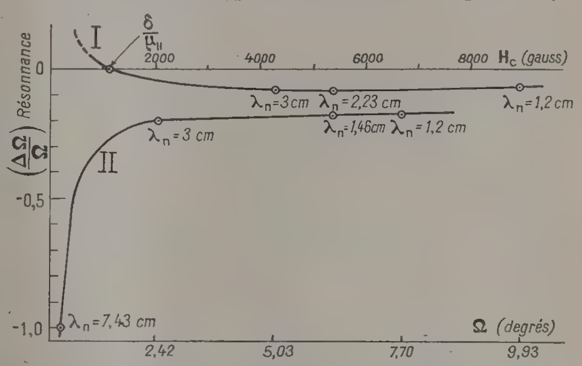


Fig. 2. — Valeurs à la résonance des changements relatifs de la rotation Faraday, pour différentes fréquences du champ oscillant, en fonction du champ extérieur non oscillant.

I. Changement relatif $\frac{\Delta\Omega_a^b}{\Omega}$ à la résonance;

II. Changement relatif $\frac{\Delta\Omega_a^c}{\Omega}$ à la résonance.

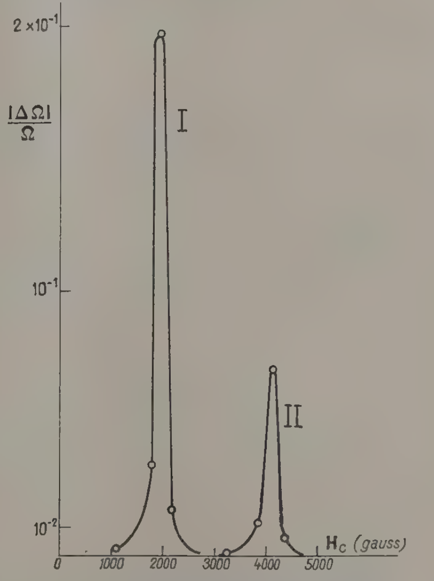


Fig. 3. — Courbes de résonance des changements relatifs de la rotation Faraday, pour une longueur d'onde du champ oscillant égale à 3 cm.

I. Changement relatif $\frac{\Delta\Omega_a^c}{\Omega}$; II. Changement relatif $\frac{\Delta\Omega_a^b}{\Omega}$.

Les points calculés sont indiqués sur la figure.

sont données par Penrose et Stevens [5]. Les constantes A, V_d et γ sont données par Becquerel [8].

Les deux quotients ont été étudiés pour les températures 90, 9 et 1,9°K, et pour diverses longueurs

d'onde λ_n du champ de haute fréquence. Les résultats, dans le cas où $T = 1,9^{\circ}$K sont présentés dans les figures 2 et 3.

La figure 2 montre les valeurs à la résonance de $\frac{\Delta\Omega_a^b}{\Omega}$ et de $\frac{\Delta\Omega_a^c}{\Omega}$ en fonction du champ H_c, pour la valeur de $\frac{a}{H}$ donnée dans l'équation (12). Les valeurs appropriées de λ_n sont indiquées, et aussi, les rotations Ω correspondantes. On voit que $\Delta\Omega_a^b$ (courbe supérieure) augmentera la rotation Faraday quand $\mu_{\|} H_c < \delta$ et la diminuera quand $\mu_{\|} H_c > \delta$. Le minimum de la courbe (minimum de la rotation Faraday) a lieu pour $\lambda_n \simeq 2,23$ cm et autour de $H_c = 5\,200$ gauss. La courbe est asymptotique à l'axe des H_c.

$\Delta\Omega_a^c$ diminue toujours la rotation et est égal et opposé à Ω (absence de rotation) pour $H_c \simeq 150$ gauss et $\lambda_n \simeq 7,43$ cm. La courbe est aussi lentement asymptotique à l'axe des H_c. Tous ces résultats s'accordent avec les prédictions qualitatives de Kastler [1]. L'inversion de signe de $\Omega + \Delta\Omega_a^c$ se produit pour un champ d'environ 150 gauss. Dans la région où la rotation peut être mesurée, soit, par exemple, autour de $H_c \simeq 3\,000$ gauss, la valeur de $\Delta\Omega_a^c$, par exemple, serait environ 20 pour 100 de la rotation totale, c'est-à-dire, environ $0,7^{\circ}$.

La figure 3 montre les valeurs de $\frac{\Delta\Omega_a^b}{\Omega}$ et $\frac{\Delta\Omega_a^c}{\Omega}$ près de la résonance, et pour $\lambda_n = 3$ cm. Pour les courbes données ici, on a pris $a = 10^9\,\mathrm{s}^{-1}$, de sorte que H, d'après l'équation (12), peut être choisi de l'ordre de 100 gauss; la largeur des courbes est d'environ 300 gauss. La valeur $H = 100$ gauss est probablement très en dehors des possibilités expérimentales. Si a est pris égal à $10^7\,\mathrm{s}^{-1}$, H peut être choisi de l'ordre de 1 gauss et l'inégalité (12) demeure vérifiée. Dans ce cas, la valeur des fonctions à la résonance demeure la même, mais la largeur des courbes n'est plus que d'environ 3 gauss. A cause du manque de précision dans le cas d'une aussi petite variation de H_c, il est inutile de tracer ces courbes pour en étudier la forme, bien que le cas $H = 1$ gauss soit plus intéressant du point de vue expérimental.

L'auteur veut exprimer ici ses plus vifs remerciements à M. le Professeur Opechowski qui lui a suggéré ce travail et a bien voulu en discuter les résultats. L'auteur tient aussi à remercier le Conseil National de Recherches du Canada pour l'octroi d'une généreuse bourse qui lui a permis de faire ces calculs.

Manuscrit reçu le 7 novembre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Kastler A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 953.

[2] Opechowski W. — *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 264.

[3] Becquerel J. et van den Handel J. — *Physica*, 1939, **6**, 1034.

[4] Becquerel J. et Opechowski W. — *Physica*, 1939, **6**, 1039.

[5] Penrose R. P. et Stevens K. W. S. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A **63**, 29.

[6] Ollom J. F. et Van Vleck J. H. — *Physica*, 1951, **17**, 205.

[7] Ishiguro E., Kambe K. et Usui T. — *Physica*, 1951, **17**, 310.

[8] Becquerel J. — *Physica*, 1952, **18**, 183.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, AVRIL 1954, PAGE 258.

PROPRIÉTÉS ÉLECTROMAGNÉTIQUES DES PLASMAS SOUMIS A UN CHAMP MAGNÉTIQUE.

Par M. Michel BAYET,
Laboratoire de Physique de l'E. N. S.

Sommaire. — On étudie, de la même façon que dans un précédent article, le mouvement des électrons et la propagation des ondes électromagnétiques et des oscillations longitudinales dans les plasmas dans le cas où il existe un champ magnétique permanent. Deux différences essentielles avec certains articles précédents sont expliquées; l'une concerne la matrice de conductivité, l'autre l'équation de dispersion; les formules précédentes ne coïncident que lorsque le rapport $\frac{\omega_h}{f + i\omega}$ est petit (ω_h est la « fréquence gyromagnétique », f celle des chocs électroniques, supposée indépendante de la vitesse, ω est la pulsation du champ électrique).

Cet article fait suite à un exposé publié ici récemment [1], auquel nous renvoyons le lecteur, en particulier pour tout ce qui concerne les notations employées et les hypothèses faites, dont la seule que nous écartons est celle qui est relative au champ magnétique, que nous supposons ici constant dans

le temps et uniforme dans l'espace; en outre, tous les calculs sont faits en supposant constante, quelle que soit leur vitesse v, la fréquence moyenne de collision des électrons (inverse de leur libre vie moyenne), $f = \frac{v}{l}$, les libres vies individuelles θ se répartissant alors selon les lois du « chaos moléculaire » :

$$dn_{(\theta)} = nf \exp(-f\theta)\,d\theta.$$

Cette hypothèse simplifie beaucoup les calculs et fournit des résultats indépendants de la fonction de distribution des vitesses électroniques.

I. Coefficients de mobilité et de diffusion. — Nous prendrons trois axes de coordonnées rectangulaires $Oxyz$, de vecteurs unitaires $\mathbf{i}$, $\mathbf{i}'$, $\mathbf{i}''$, Oz étant parallèle à H, de sorte que $\mathbf{H} = H\,\mathbf{i}''$, et nous poserons

$$\omega_h = \frac{eH}{m}.$$

Nous supposons de plus, dans ce paragraphe et le suivant, qu'en l'absence de champ électrique, les électrons sont au repos (pas d'agitation thermique); le champ leur communiquera un mouvement plus ou moins intense qui, par suite des chocs sur les molécules neutres, supposées immobiles, sera plus ou moins désordonné.

1. Cas d'un champ électrique constant. — Soit $\mathbf{E} = E_x\mathbf{i} + E_y\mathbf{i}' + E_z\mathbf{i}''$ ce champ, et $\gamma = \frac{eE}{m}$. L'équation vectorielle du mouvement de l'électron entre deux chocs se projette sur les trois axes en donnant les équations :

$$\frac{dv_x}{dt} + \omega_h v_y + \gamma_x = 0,$$

$$\frac{dv_y}{dt} - \omega_h v_x + \gamma_y = 0,$$

$$\frac{dv_z}{dt} + \gamma_z = 0.$$

Cette dernière équation s'intègre immédiatement; le résultat établi en [1] montre que la vitesse de progression des électrons selon Oz, indépendante de H, est $W_z = -\frac{\gamma_z}{f}$ (1). Pour intégrer les deux premières, nous poserons

$$v_x + iv_y = v_n, \qquad \gamma_x + i\gamma_y = \gamma_n,$$

d'où l'équation :

$$\frac{dv_n}{dt} - i\omega_h v_n + \gamma_n = 0,$$

(1) $\mathbf{W}$ est le vecteur vitesse moyenne, W son module, qu'il ne faut pas confondre avec v_m, moyenne des modules des vitesses, qui n'est pratiquement jamais nulle, tandis que $W = 0$ dans un milieu isotrope (où $E = 0$) :

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{W}, \qquad \langle |v| \rangle = v_m.$$

qui donne :

$$W_n = -\gamma_n (f - i\omega_h)^{-1},$$

soit, en séparant parties réelles et imaginaires :

$$W_x = -(f\gamma_x - \omega_h\gamma_y)(f^2 + \omega_h^2)^{-1},$$
$$W_y = -(f\gamma_y + \omega_h\gamma_x)(f^2 + \omega_h^2)^{-1}.$$

Il en résulte qu'en présence d'un champ magnétique, il existe un mouvement d'entraînement des électrons, non seulement dans la direction du champ électrique, mais aussi dans une direction normale à la fois à $\mathbf{E}$ et à $\mathbf{H}$; c'est ce qui cause l'effet Hall, c'est-à-dire l'apparition d'un champ électrique s'opposant à ce déplacement transversal des électrons dans un conducteur soumis à un champ magnétique, soit $E_y = RHj_x$, $j_x = -neW_x$ étant le courant d'électrons supposé parallèle à Ox; on calculera facilement la constante R en écrivant que le courant transversal (selon Oy) est nul; il vient :

$$\gamma_y = -\frac{\omega_h\gamma_x}{f}, \qquad \text{d'où} \qquad W_x = -\frac{\gamma_x}{f}$$

et

$$R = E_y(Hj_x)^{-1} = (ne)^{-1}.$$

(L'hypothèse d'un l. p. m. constant et d'une distribution maxwellienne de vitesses conduit à introduire au deuxième membre de cette formule un coefficient $\frac{3\pi}{8} = 1{,}17$ [2].)

Les formules établies ci-dessus montrent que l'on ne peut plus parler d'un « coefficient de mobilité », la relation liant le champ électrique au mouvement d'entraînement des électrons s'établissant, non plus au moyen d'un scalaire μ, mais d'une matrice $\|\mu\|$; il en est évidemment de même de la conductivité $\|\sigma\|$, matrice dont tous les termes se déduisent de la précédente par multiplication par ne, et dont nous donnerons l'expression générale plus loin.

Le coefficient de diffusion des électrons, en l'absence de tout champ électrique, se trouve également modifié. On sait que les particules d'un gaz d'une espèce donnée tendent à se répartir de façon à occuper tout le volume qui leur est alloué de manière uniforme; si, pour une cause quelconque, il existe un gradient de leur densité n (milieu non homogène), elles diffusent selon les équations classiques :

$$\vec{\Gamma} = -D\nabla n, \qquad \frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n,$$

désignant le flux ou densité de courant (nombre de particules traversant l'unité d'aire dans l'unité de temps) et D le coefficient de diffusion qui, selon la théorie cinétique élémentaire, vaut : $D = \frac{lv}{3}$ dans le cas où la densité de l'un des constituants est faible vis-à-vis de celle de l'autre [3] (exemple : gaz faiblement ionisé) (l est le l p. m. des particules considérées, ici, les électrons). La diffusion se superpose

au mouvement d'entraînement créé par le champ électrique, quand il y en a un.

Ce problème, difficile, est traité par Chapman et Cowling [4]. Le résultat essentiel est le suivant : en l'absence de champ électrique, seule la partie $\vec{\Gamma}_t$ du flux $\vec{\Gamma}$ due à la composante de ∇n normale au champ magnétique **H** est modifiée par ce champ; elle devient :

$$\vec{\Gamma}'_t = \vec{\Gamma}_t f^2 (f^2 + \omega_h^2)^{-1},$$

tandis qu'il apparaît dans la direction du produit vectoriel $\mathbf{H}' \wedge \mathbf{\Gamma}'_t$ une composante supplémentaire d'intensité égale à $\Gamma'_t \frac{\omega_h}{f}$. Le coefficient de diffusion devient donc, lui aussi, une matrice analogue à $\|\sigma\|$, dont les termes peuvent d'ailleurs être retrouvés de façon intuitive grâce aux équations ci-dessus (soit un champ $\mathbf{E} = E\ \mathbf{i}$; pour $H = 0$, on a

$$W_x = -\frac{\gamma_x}{f};$$

pour $H \neq 0$,

$$W_x = -\frac{f\gamma_x}{f^2 + \omega_h^2} \quad \text{et} \quad W_y = -\frac{\omega_h \gamma_x}{f^2 + \omega_h^2}.$$

Le résultat est le même si le mouvement des électrons est dû, non plus à un champ électrique, mais à un gradient de densité).

2. Cas d'un champ alternatif de pulsation ω. — *a*. Nous le supposerons tout d'abord normal à **H**, de sorte qu'il puisse s'écrire $E \cos \omega t \mathbf{i}$, et être considéré comme la superposition de deux « champs tournants » dans le plan xOy, soit :

$$\mathbf{E}_1 = \frac{E}{2} \cos \omega t \mathbf{i} + \frac{E}{2} \sin \omega t \mathbf{i}',$$

$$\mathbf{E}_2 = \frac{E}{2} \cos \omega t \mathbf{i} - \frac{E}{2} \sin \omega t \mathbf{i}'.$$

Le mouvement de l'électron sous l'action du premier champ obéira, en posant encore :

$$v_{1x} + i v_{1y} = v_{1n} \quad (^2);$$

à l'équation

$$\frac{dv_{1n}}{dt} - i\omega_h v_{1n} + \frac{\gamma}{2} \exp(i\omega t) = 0,$$

d'où :

$$W_{1n} = -\frac{\gamma}{2}(f + i\omega - i\omega_h)^{-1} \exp(i\omega t) = W_{1x} + i W_{1y}.$$

En changeant ω en $-\omega$, on obtient :

$$W_{2n} = -\frac{\gamma}{2}(f - i\omega_h - i\omega)^{-1} \exp(-i\omega t),$$

[2] Ne pas confondre i, symbole des imaginaires, avec **i**, vecteur unitaire sur Ox.

d'où finalement :

$$W_n = W_{1n} + i W_{2n} = \dots$$
$$= -\frac{\gamma}{2}\left[\frac{\exp(i\omega t)}{f - i(\omega_h - \omega)} + \frac{\exp(-i\omega t)}{f - i(\omega_h + \omega)}\right]$$

d'où l'on tire :

$$W_x = -\frac{\gamma}{2}\left[\frac{f \cos \omega t + (\omega - \omega_h) \sin \omega t}{f^2 + (\omega - \omega_h)^2} + \frac{f \cos \omega t + (\omega + \omega_h) \sin \omega t}{f^2 + (\omega + \omega_h)^2}\right],$$

$$W_y = -\frac{\gamma}{2}\left[\frac{f \sin \omega t - (\omega - \omega_h) \cos \omega t}{f^2 + (\omega - \omega_h)^2} - \frac{f \sin \omega t - (\omega + \omega_h) \cos \omega t}{f^2 + (\omega + \omega_h)^2}\right],$$

ce qui peut encore s'écrire, en posant successivement :

$$F_1^{\pm} = \frac{1}{2} \frac{f}{f^2 + (\omega \pm \omega_h)^2}, \qquad G_1^{\pm} = F_1^{+} \pm F_1^{-},$$

$$F_2^{\pm} = \frac{1}{2} \frac{\omega \pm \omega_h}{f^2 + (\omega \pm \omega_h)^2}, \qquad G_2^{\pm} = F_2^{+} \pm F_2^{-},$$

$$W_x = -\gamma(G_1^{+} \cos \omega t + G_2^{+} \sin \omega t),$$
$$W_y = +\gamma(G_1^{-} \sin \omega t - G_2^{-} \cos \omega t).$$

Ces formules peuvent s'écrire plus simplement en remarquant que W_x et W_y sont les parties réelles, respectivement de :

$$\mathcal{W}_x = -\gamma(G_1^{+} - i G_2^{+}) \exp(i\omega t),$$
$$\mathcal{W}_y = -\gamma(G_2^{-} + i G_1^{-}) \exp(i\omega t).$$

b. Dans le cas d'un champ électrique de direction quelconque, soit

$$\mathbf{E} = (E_x \mathbf{i} + E_y \mathbf{i}' + E_z \mathbf{i}'') \cos \omega t,$$

il vient :

$$\mathcal{W}_x = -\gamma_x(G_1^{+} - i G_2^{+}) \exp(i\omega t) + \gamma_y(G_2^{-} + i G_1^{-}) \exp(i\omega t),$$
$$\mathcal{W}_y = -\gamma_x(G_2^{-} + i G_1^{-}) \exp(i\omega t) - \gamma_y(G_1^{+} - i G_2^{+}) \exp(i\omega t),$$
$$\mathcal{W}_z = -\gamma_z(F_1 - i F_2) \exp(i\omega t).$$

On a posé :

$$F_1 = \frac{f}{f^2 + \omega^2}, \qquad F_2 = \frac{\omega}{f^2 + \omega^2}.$$

La matrice $\|\sigma\|$ donnant la conductivité complexe du gaz ionisé, définie par la relation : $\mathcal{J} = -ne\mathcal{W} = \|\sigma\| \mathcal{E}$ aura alors pour expression :

$$\sigma = \begin{Vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} \sigma_2 & -\sigma_3 & 0 \\ \sigma_3 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_1 \end{Vmatrix},$$

avec :

$$\left.\begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{ne^2(F_1 - iF_2)}{m} = \varepsilon_0 \omega_p^2 (f + i\omega)^{-1}, \\ \sigma_2 &= \frac{ne^2(G_1^{+} - iG_2^{+})}{m} \\ &= \varepsilon_0 \omega_p^2 (f + i\omega)[(f + i\omega)^2 + \omega_h^2]^{-1}, \\ \sigma_3 &= \frac{ne^2(G_2^{-} + iG_1^{-})}{m} = \varepsilon_0 \omega_p^2 \omega_h [(f + i\omega)^2 + \omega_h^2]^{-1}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Huxley [5] a donné les formules correspondantes dans le cas d'un libre parcours moyen électronique constant; ainsi que nous l'avons déjà noté, son résultat fait intervenir la fonction de distribution des vitesses.

Dans un excellent article qui aborde le problème d'un point de vue plus général (loi $f(v)$ quelconque; détermination de la fonction de distribution), Jancel et Kahan [6], suivant en cela Chapman et Cowling [4 *bis*] qui ne traitent d'ailleurs que le cas d'un champ électrique constant), trouvent une matrice de conductivité qui ne contient que deux coefficients différents, soit

$$\left\| \begin{matrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{xx} \end{matrix} \right\|.$$

Ceci doit probablement être attribué à la forme du développement qu'ils ont choisi pour la fonction de distribution (dans ces deux calculs, l'on part de l'équation de transfert de Boltzmann), où, dans l'approximation du premier ordre, ils ne font figurer de termes d'anisotropie que dans deux directions, celles de $\mathbf{E}$ et de $\mathbf{H} \wedge \mathbf{E}$.

Cependant il faut remarquer que les coefficients diagonaux, qui déterminent la magnéto résistance ne dépendent du champ magnétique que par l'intermédiaire du rapport $\left(\frac{\omega_h}{f + i\omega}\right)^2$, de même que les termes d'anisotropie négligés, de sorte que leur égalité à cet ordre d'approximation près n'est nullement prouvée, pas plus que leur non-identité avec les coefficients σ_1 et σ_2 ci-dessus, et que leur calcul n'est valable que pour $|\omega_h| \ll |f + i\omega|$. Quant aux coefficients « croisés », dont dépend l'effet Hall, ils dépendent du premier ordre de $\frac{\omega_h}{f + i\omega}$, et coïncident avec σ_3 si l'on fait l'hypothèse f=const. [1].

c. Nous serons amenés dans la suite à utiliser des axes tels que H ne soit plus dirigé selon Oz : par rapport à de nouveaux axes de coordonnées obtenus à partir des précédents par rotation autour de Oy d'un angle $+\theta$, de sorte que le champ magnétique H fasse un angle $-\theta$ avec le nouvel axe Oz, la matrice de conductivité aura pour expression :

$$\left\| \begin{matrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{matrix} \right\| \cdot \left\| \begin{matrix} \sigma_2 & -\sigma_3 & 0 \\ \sigma_3 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_1 \end{matrix} \right\| \cdot \left\| \begin{matrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{matrix} \right\|$$

$$= \left\| \begin{matrix} \sigma_1 \sin^2\theta + \sigma_2 \cos^2\theta & -\sigma_3 \cos\theta & (\sigma_1 - \sigma_2)\sin\theta\cos\theta \\ \sigma_3 \cos\theta & \sigma_2 & -\sigma_3 \sin\theta \\ (\sigma_1 - \sigma_2)\sin\theta\cos\theta & \sigma_3 \sin\theta & \sigma_1 \cos^2\theta + \sigma_2 \sin^2\theta \end{matrix} \right\|. \quad (2)$$

[1] Le calcul de Chapman et Cowling est d'ailleurs exact, mais il n'est valable que pour $\vec{E}$ perpendiculaire à $\vec{H}$; celui de Jancel et Kahan est faux, et le coefficient σ_{zz}, différent de σ_{xx}, est indépendant de H [*cf.* M. Bayet, J. L. Delcroix et J. F. Denisse : *Comptes rendus*, 1953, 237, 1503, et article en préparation au « Journal de Physique »].

II. Propagation d'une onde électromagnétique plane. — Nous supposerons que la direction de propagation est confondue avec Ox, de sorte que toutes les quantités périodiquement variables contiendront le facteur $\exp(i\omega t - ikx)$, et que le plan xOz contient le champ magnétique imposé $\mathbf{H}_0$, dont les composantes longitudinales et transversales seront respectivement $H_0 \sin\theta$ et $H_0 \cos\theta$ [3].

L'onde électromagnétique obéit aux équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla}_\wedge \vec{\mathcal{H}} = \dot{\vec{\mathcal{D}}} + \vec{\mathcal{J}} = \varepsilon_0 \dot{\vec{\mathcal{E}}} + \|\sigma\| \vec{\mathcal{E}},$$
$$\vec{\nabla}_\wedge \vec{\mathcal{E}} = -\mu_0 \dot{\vec{\mathcal{H}}},$$

où $\|\sigma\|$ est la matrice (2).

Du fait que la propagation a lieu selon Ox, on a :

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial z} = 0,$$

de sorte qu'en projection sur cet axe, les deux équations précédentes donnent :

$$i\omega\varepsilon_0 E_x + (\sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y + \sigma_{xz} E_z) = 0, \quad (3)$$
$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = 0, \qquad \text{d'où} \quad H_x = 0.$$

Les quatre autres équations s'obtiendront sous une forme plus commode en projetant sur les deux autres axes les équations équivalentes :

$$\Box \vec{\mathcal{E}} = \frac{1}{\varepsilon_0}\left(\vec{\nabla}\rho + \frac{1}{c^2}\frac{\partial \vec{\mathcal{J}}}{\partial t}\right),$$
$$\Box \vec{\mathcal{H}} = -\mu_0 \vec{\nabla}_\wedge \vec{\mathcal{J}},$$

ce qui donne, en posant :

$$\sigma' = \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}, \qquad \xi = \frac{ck}{\omega},$$

$$(1 - \xi^2)E_y + (\sigma'_{yx} E_x + \sigma'_{yy} E_y + \sigma'_{yz} E_z) = 0, \quad (4)$$
$$(1 - \xi^2)E_z + (\sigma'_{zx} E_x + \sigma'_{zy} E_y + \sigma'_{zz} E_z) = 0, \quad (5)$$
$$(1 - \xi^2)H_y - \frac{k}{\omega}(\sigma'_{zx} E_x + \sigma'_{zy} E_y + \sigma'_{zz} E_z) = 0, \quad (6)$$
$$(1 - \xi^2)H_z + \frac{k}{\omega}(\sigma'_{yx} E_x + \sigma'_{yy} E_y + \sigma'_{yz} E_z) = 0. \quad (7)$$

Les équations (3), (4), (5) déterminent E et doivent être compatibles; d'où l'équation qui détermine l'indice ξ par son carré $(p - iq)^2$ racine de l'équation du deuxième degré :

$$\left| \begin{matrix} \sigma'_{xx} + 1 & \sigma'_{xy} & \sigma'_{xz} \\ \sigma'_{yx} & \sigma'_{yy} + 1 - \xi^2 & \sigma'_{yz} \\ \sigma'_{zx} & \sigma'_{zy} & \sigma'_{zz} + 1 - \xi^2 \end{matrix} \right| = 0.$$

On développe et on substitue (2), puis (1); le

[3] La notation H est réservée dans ce paragraphe au champ magnétique variable de l'onde étudiée, de sorte que, ici, $\omega_h = \frac{eH_0}{m}$.

calcul est facile, mais fastidieux; la résolution donne finalement, en posant :

$$A = \frac{\omega_h^2 \cos^2\theta}{2[\omega_p^2 - \omega(\omega - if)]},$$

$$\xi^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega}\left[\omega - if + A\omega \pm (A^2\omega^2 + \omega_h^2 \sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}\right]^{-1}, \quad (8)$$

résultat identique, aux notations près, à celui d'Appleton [4], et qui redonne immédiatement, pour $\omega_h = 0$, la relation établie en [1], formule (9).

On voit ainsi que, dans un milieu ionisé soumis à un champ magnétique, une onde plane se subdivise en deux autres, également planes, mais qui ne sont plus en général transverses quant au champ électrique ($E_x \neq 0$), et caractérisées chacune par un indice de réfraction différent. Celle qui correspond au signe — de (8) est celle dont l'indice diffère le moins de celui qui existe en l'absence de champ magnétique; elle correspond au « rayon ordinaire » d'Appleton; l'autre correspond au rayon extraordinaire.

Polarisation. — On voit que l'on a, d'après les équations (4) à (7) :

$$P = \frac{H_y}{H_z} = -\frac{E_z}{E_y} = \frac{\sigma'_{zx}(\sigma'_{yy} + 1 - \xi^2) - \sigma'_{yx}\sigma'_{zy}}{\sigma'_{yx}(\sigma'_{zz} + 1 - \xi^2) - \sigma'_{yz}\sigma'_{zx}}$$
$$= \frac{-i\omega\omega_h \sin\theta(\xi^2 - 1)}{\omega_p^2 + \omega(\omega - if)(\xi^2 - 1)}$$
$$= \frac{i\omega_h \sin\theta}{A\omega \pm (A^2\omega^2 + \omega_h^2 \sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}}. \quad (9)$$

Le champ magnétique transversal $\mathbf{H}$ est normal au champ électrique $\mathbf{E}$; les deux ondes sont polarisées en sens inverse; pour un champ H_0 faisant un angle aigu avec la direction de propagation, le rayon ordinaire est polarisé à gauche, le rayon extraordinaire à droite.

Cas particuliers. — 1° Champ magnétique longitudinal $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Il vient :

$$\xi^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega}(\omega \pm \omega_h - if)^{-1} \quad (8a)$$

et

$$P = \mp i.$$

Ceci correspond à la propagation d'ondes polarisées circulairement, le rayon ordinaire est donné par le signe — de la première formule, le signe + de la deuxième formule.

2° Champ magnétique transversal : $\theta = 0$.

Dans ce cas, la rayon ordinaire, correspondant à une onde purement transverse, se propage avec le même indice que si le champ magnétique n'existait pas, et, pour le rayon extraordinaire, on a :

$$\xi^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega}(\omega - if + 2A\omega)^{-1}. \quad (8b)$$

Dans les deux cas, on a $P = 0$, ce qui montre que le milieu assure la transmission d'ondes polarisées rectilignement dans la direction Oz.

Équation de dispersion. — Rendue entière, l'équation (8) s'écrit :

$$\{[\omega_p^2 \sin^2\theta - \omega(\omega - if)](\omega^2 - c^2k^2) + \omega^2\omega_p^2 \cos^2\theta\}(\omega^2 - c^2k^2)\omega_h^2$$
$$= [\omega_p^2 - \omega(\omega - if)][(\omega - if)(\omega^2 - c^2k^2) - \omega\omega_p^2]^2. \quad (10)$$

Sous cette forme, on voit que « l'équation de dispersion » du milieu, donnant la fréquence en fonction de la longueur d'onde de la perturbation qui s'y propage, est du 8ᵉ degré en ω. Elle permet, pour $\omega_h = 0$, de retrouver les oscillations longitudinales :

$$\omega^2 = \omega_p^2 + i\omega f \quad (11)$$

en sus des oscillations transversales dont l'indice de réfraction est donné par :

$$\omega_p^2\omega = (\omega - if)(\omega^2 - c^2k^2),$$

soit :

$$\xi^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - if)}. \quad (12)$$

Pour $\omega_h \neq 0$, des oscillations purement longitudinales, qui obéissent également à l'équation (11), ne subsistent que pour $\theta = \frac{\pi}{2}$ (champ magnétique longitudinal), en sus des ondes électromagnétiques mixtes étudiées ci-dessus, et dont les indices sont donnés par (8 *a*).

Enfin, pour $\theta = 0$, nous avons vu qu'il existe une onde électromagnétique purement transverse, dont l'indice est donné par (12), tandis qu'il n'existe plus d'ondes purement longitudinales : les « oscillations de plasma » correspondraient à l'équation de dispersion :

$$\omega(\omega^2 - c^2k^2)\omega_h^2$$
$$= -[\omega_p^2 - \omega(\omega - if)][(\omega - if)(\omega^2 - c^2k^2) - \omega\omega_p^2]$$

qui contient, en fait, la formule (8 *b*).

Selon l'importance relative des termes en ω_p, ω_h, ck, les ondes correspondantes pourront se rapprocher du type « longitudinal » ou du type « transversal ». Donnons un exemple en supposant, pour simplifier, $f = 0$; l'équation ci-dessus s'écrit, après l'élimination de la solution $\omega = 0$:

$$(\omega^2 - c^2k^2)\omega_h^2 = (\omega^2 - \omega_p^2)(\omega^2 - \omega_p^2 - c^2k^2)$$

identique à l'équation (14) de Gross [8], et l'on voit que, si l'on peut négliger ω_p^2 devant c^2k^2, il vient :

$$(\omega^2 - c^2k^2)(\omega^2 - \omega_p^2 - \omega_h^2) = 0.$$

D'où les deux solutions approchées :

1° $\omega^2 = c^2k^2$, ondes quasi-transversales (électromagnétiques);

2° $\omega^2 = \omega_p^2 + \omega_h^2$, ondes quasi-longitudinales (oscillations de plasma).

Mais il faut bien noter que, dans le cas général, la distinction entre les deux types d'onde n'est pas possible.

III. **Oscillations de plasma en présence d'agitation thermique.** — Nous venons de voir qu'en l'absence d'agitation thermique, et dans le cas général où il existe une composante du champ magnétique normale à la direction de propagation, il n'existait plus d'ondes purement longitudinales, mais que, dans certaines conditions ($\omega_p^2 \ll c^2k^2$), il subsistait la possibilité de distinguer entre oscillations de type « plasma » et de type « électromagnétique ». Nous nous proposons d'étudier ce que deviennent, en présence d'agitation thermique, les oscillations du type plasma, oscillations liées à une variation locale de la densité électronique ($n = n^0 + \delta n$), de la même façon que nous l'avons fait en [1] (§ 3), pour un champ magnétique nul. Nous nous bornerons au cas d'un champ magnétique normal à la direction de propagation ainsi que l'on fait Gross [8] et Sen [9] (nous avons d'ailleurs vu que la présence d'un champ magnétique longitudinal n'altérait pas la formule de dispersion des oscillations de plasma en l'absence d'agitation thermique), et nous utiliserons la même méthode qu'en [1].

Les équations (*a*) (éq. de Poisson) et (*b*) (éq. de continuité) subsistent sans changements et conduisent, par élimination de δn_s, à l'égalité :

$$\vec{\nabla}\vec{\mathcal{E}} = -\frac{e}{\varepsilon_0}\sum\frac{n_s^0 < \mathbf{k}\,\delta\mathbf{v}_s >}{(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_s^0)} = -ik\vec{\mathcal{E}} = -ik\mathcal{E}_x. \quad (13)$$

L'équation (*c*) est la relation entre la vitesse moyenne d'un groupe donné d'électrons et les forces électrique et magnétique qui s'exercent sur eux; dans le cas d'un milieu homogène où les électrons n'ont pas d'autre mouvement que celui que leur communique le champ électrique ($\mathbf{v}_s^0 = 0$), elle s'écrit :

$$< \mathbf{v}_s > = \|\mu\|\vec{\mathcal{E}} = \frac{1}{ne}\|\sigma\|\vec{\mathcal{E}}.$$

Ici, l'on doit écrire :

$$< \frac{\partial\mathbf{v}_s}{\partial t} + \mathbf{v}_s^0\left(\vec{\nabla}\,\mathbf{v}_s\right) > = \frac{1}{ne}\|\sigma\|\frac{d\vec{\mathcal{E}}}{dt},$$

soit :

$$< \delta\mathbf{v}_s - \mathbf{v}_s^0\frac{\mathbf{k}\,\delta\mathbf{v}_s}{\omega} > = \frac{1}{ne}\|\sigma\|\vec{\mathcal{E}}$$

soit enfin, après avoir multiplié scalairement les deux membres par $\mathbf{k} = k\mathbf{i}$:

$$\left(1 - \frac{kv_{sx}^0}{\omega}\right) < k\,\delta v_{sx} > = -\frac{k}{ne}(\sigma_2\mathcal{E}_x - \sigma_3\mathcal{E}_y). \quad (14)$$

Nous admettons que nous avons affaire à des ondes longitudinales, de sorte que l'on peut écrire $\mathcal{E}_y = 0$; dans ces conditions, on tire de l'équation précédente la valeur moyenne de $k\delta v_{sx}$ que l'on porte dans (13); il vient finalement, après avoir remplacé σ_2 par sa valeur (1) :

$$\frac{\omega_p^2}{n}\left(1 - \frac{if}{\omega}\right)(\omega^2 - \omega_h^2 - f^2 - 2i\omega f)^{-1} \times\sum\frac{n_s^0}{\left(1 - \frac{\mathbf{k}\mathbf{v}_s^0}{\omega}\right)^2} = 1. \quad (15)$$

On développe sous le signe $\sum$ comme en (1), en supposant $kv \ll \omega$ et l'on obtient, en supposant une distribution maxwellienne des vitesses électroniques à la température T en l'absence de champ électrique

$$\omega^2 = \omega_p^2\left(1 - \frac{if}{\omega}\right)\left(1 + \frac{3KT}{m}k^2\right) + \omega_h^2 + f^2 + 2i\omega f. \quad (16)$$

Si l'on suppose en outre $f \ll \omega$, $\omega_h \ll \omega$, cette formule peut s'écrire

$$\omega^2 = \omega_p^2\left(1 + \frac{3KT}{m}k^2\right)\left(1 + \frac{\omega_h^2 - f^2}{\omega_p^2}\right)\left(1 + \frac{if}{\omega}\right) \quad (17)$$

qui redonne bien, pour $f = 0$, une formule analogue à celle de Gross [8] [éq. (30)].

Mais une différence essentielle avec le résultat de ce dernier auteur est que la formule (16) ne fait pas apparaître de singularités dans l'équation de dispersion pour les valeurs de ω égales à un multiple entier de ω_h; on sait que Gross [8] et Sen [9] trouvent que dans ce cas, la fréquence des oscillations de plasma varie de façon discontinue, le « saut » étant d'autant plus grand que la « température électronique » est élevée, de sorte qu'il y a des « trous » dans le spectre de fréquence.

Il semble d'ailleurs que l'on puisse faire au calcul de Gross la même objection qu'à ceux de Chapman et Cowling [4 *bis*] et Jancel et Kahan [6], à savoir, de n'être valable que pour $|\omega_h| \ll |\omega + if|$, la fonction de distribution qu'il utilise ne contenant pas de terme anisotrope dans la direction du champ magnétique.

Je tiens à exprimer ici mes remerciements à J. F. Denisse et à J. L. Delcroix pour leur collaboration à la mise au point de cet article.

Manuscrit reçu le 7 novembre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Bayet M. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 579.
[2] Shockley W. — Electrons and Holes in Semiconductors, p. 215, Van Nostrand, 1950.
[3] Bloch E. — Théorie cinétique des Gaz, p. 48-52, A. Colin, Paris, 5e éd., 1941.
[4] Chapman S. et Cowling T. G. — The Mathematical Theory of non-uniform Gases, p. 333-336, Cambridge, 2e éd., 1952.
[4 *bis*] *Ibid.*, p. 354-356.
[5] Huxley L. G. H. — *Proc. Phys. Soc. B*, 1951, **64**, 844.
[6] Jancel R. et Kahan T. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 533.
[7] Appleton E. V. — *J. Inst. Electr. Eng.*, 1932, **71**, 642.
[8] Gross E. P. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 232.
[9] Sen H. K. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 816.

THÉORIE DES SOURCES D'IONS A ÉLECTRONS OSCILLANTS.

Par M. Max HOYAUX,

Ingénieur Civil Électro-Mécanicien, Docteur en Sciences Physiques,
Chef du Centre Nucléonique des A. C. E. C., Charleroi (Belgique).

Sommaire. — Les sources d'ions à électrons oscillants (ou sources magnétiques) sont d'un emploi assez général en spectrographie de masse et dans les accélérateurs [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8]. Toutefois, à notre connaissance, les études théoriques ont été jusqu'ici plutôt fragmentaires.

Le présent article a pour but d'établir les lois de ce type particulier de décharge électrique.

D'après les travaux de Veenstra [9], et d'autres, les sources d'ions à électrons oscillants sont susceptibles de deux états distincts :

a. État normal (« Normal state ») dans lequel les courants électronique et ionique sont très faibles, et qui correspond approximativement à une décharge électronique pure;

b. État supérieur (« Superstate ») dans lequel les courants sont beaucoup plus grands, et qui correspond à une décharge bipolaire. On passe sans transition d'un état à l'autre pour certaines valeurs de la pression et du champ magnétique.

La première partie de notre étude sera consacrée à l'état normal, assimilé à un simple faisceau magnétocathodique oscillant entre deux barrières de potentiel. La deuxième partie fera la théorie de l'état supérieur, l'hypothèse de travail fondamentale étant que la charge spatiale électronique est presque entièrement compensée par la charge spatiale ionique. Dans un article ultérieur, écrit en collaboration avec MM. Paul Gans et Robert Lemaitre, nous présenterons les vérifications expérimentales obtenues en faisant usage de sondes électriques, dont la théorie a été établie jadis par Langmuir et Mott-Smith [10], [11].

I. — Théorie de l'état normal.

1. Propriétés des faisceaux magnétocathodiques. — Définition. — On appelle faisceau magnétocathodique un faisceau d'électrons (rayon cathodique) dont la dispersion due aux charges d'espace est empêchée par l'action d'un champ magnétique longitudinal.

Équations fondamentales. — Nous supposerons provisoirement avoir seules en présence la répulsion électrostatique des électrons du faisceau et les forces provenant d'un champ magnétique homogène. Dans ce cas, le problème admet une solution simple et bien connue que nous appellerons « solution de Brillouin ». D'après elle, le faisceau magnétocathodique tourne statistiquement autour de son axe avec une vitesse égale à celle de Larmor; la densité de charge d'espace est telle que les électrons sont en équilibre sous l'action de leur propre charge électrostatique, de la force centrifuge due à cette rotation, et de la force centripède due au champ magnétique [12], [13], [14].

Cet équilibre est atteint pour une densité de courant (1)

$$i = \varepsilon_0 v \frac{q B^2}{2m} = \varepsilon_0 B^2 \left(\frac{q^3 V}{2m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad [14], \text{form. (I.56)}, \qquad (1)$$

i, densité de courant (A/m²);
ε_0, pouvoir inducteur du vide (F/m);
v, vitesse longitudinale des particules (m/s);
q, charge des particules (C);
B, induction magnétique (Wb/m²);
m, masse des particules (kg);
V, tension équivalente de l'énergie des particules (V).

Cette formule est valable pour un faisceau homocinétique. La charge d'espace est la même en tous points. Elle est donnée, en C/m³, par :

$$\delta_0 = \frac{i}{v} = \varepsilon_0 \frac{q B^2}{2m}. \qquad (2)$$

Le *champ radial* se calcule facilement à partir de δ_0

$$E_0 = \frac{\delta_0 r}{2\varepsilon_0} = \left(\frac{q B^2}{4m}\right) r. \qquad (3)$$

La *différence de potentiel* entre le centre du faisceau et son rayon extérieur R est l'intégrale du champ radial.

Nous désignons cette différence de potentiel par U pour la distinguer du V précédemment utilisé. Pour $\delta = \delta_0$:

$$U_0 = \int_0^R E_0 \, \mathrm{d}r = \frac{q B^2 R^2}{8m}. \qquad (4)$$

Étude des solutions voisines. — Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la solution ci-dessus n'est pas unique; c'est simplement celle qui correspond à la densité maximum de charge d'espace. En effet, dans une induction magnétique longitudinale B, une masse électrisée de densité δ tournant avec la vitesse angulaire Ω obéit à l'équation de stabilité radiale :

$$m\Omega^2 r + q \frac{\delta r}{2\varepsilon_0} + q B \Omega r = 0. \qquad (5)$$

(1) Nous négligerons la correction de relativité.

Dans cette équation, le premier terme représente la force centrifuge, le second la répulsion électrostatique et le troisième la composante magnétique.

Cette équation permet de tirer δ; après un calcul facile tenant compte de (2) :

$$\delta = \delta_0 \frac{\Omega}{\Omega_1}\left(2 - \frac{\Omega}{\Omega_1}\right), \tag{6}$$

équation dans laquelle $\Omega_1 = -\frac{qB}{2m}$ est la vitesse angulaire de Larmor.

La variation de $\frac{\delta}{\delta_0}$ en fonction de $\frac{\Omega}{\Omega_1}$ est parabolique (*fig.* 1). Si la vitesse angulaire est de sens inverse à Ω_1 ou supérieure à $2\,\Omega_1$, le mouvement des particules est instable; même en l'absence de

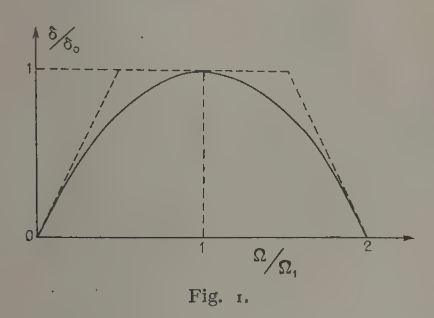


Fig. 1.

charge d'espace, il y a tendance à la dispersion immédiate.

Dans ce qui suit, sauf spécification contraire, nous supposerons Ω compris entre 0 et $2\,\Omega_1$. On sait que $2\Omega_1 = -\frac{qB}{m}$ est la vitesse angulaire du cyclotron.

Conditions de stabilité. — Nous allons étudier si, parmi toutes les solutions possibles pour $0 \leq \Omega \leq 2\Omega_1$, l'une se distingue par sa stabilité. Pour cela, nous imaginerons que le mouvement des particules, primitivement circulaire ou hélicoïdal et de vitesse angulaire Ω, est troublé, par exemple par des chocs contre des atomes gazeux résiduels.

Nous désignerons par $\gamma = \frac{\delta}{\delta_0}$ le rapport de la charge d'espace réelle à celle de Brillouin.

L'équation du mouvement radial s'écrit, d'après la référence [13], (éq. IV-20) ou [14], (éq. III-11) :

$$\frac{\ddot{r}}{r} = \frac{4A^2}{r^4} - \Omega_1^2 + \frac{qE_r}{mr} \tag{7}$$

et, par analogie avec (3) :

$$E_r = \gamma \frac{qB^2 r}{4m}, \tag{8}$$

$$\frac{\ddot{r}}{r} = \frac{4A^2}{r^4} - (1-\gamma)\Omega_1^2. \tag{9}$$

On sait que, dans ces équations, A désigne la vitesse aréolaire mesurée dans un système d'axes tournant avec la vitesse angulaire Ω_1. Lorsqu'un électron choque un atome neutre, on admet généralement qu'il est renvoyé isotropiquement; en moyenne, après ce choc, il est donc immobile. Si r_i désigne sa distance à l'axe au moment du choc, sa vitesse aréolaire après le choc, mesurée dans le système tournant, vaut $-\Omega_1 r_i^2$.

L'équation (9) devient alors :

$$\frac{\ddot{r}}{r} = \Omega_1^2\left[\frac{r_i^4}{r^4} - (1-\gamma)\right]. \tag{10}$$

L'équation (10) permet de déduire les conséquences suivantes :

a. Le faisceau magnétocathodique n'est stable en présence de gaz que si sa densité est évanouissante. En effet, pour $\gamma = 0$ et dans ce cas seulement, cette équation représentera une oscillation de part et d'autre du rayon r_i.

b. Si γ est compris entre 0 et 1, l'électron trouve un nouvel équilibre, mais c'est autour d'un nouveau rayon donné par

$$r_e = r_i(1-\gamma)^{-\frac{1}{4}} \tag{11}$$

nécessairement supérieur à r_i. Chaque choc subi par l'électron tend à l'éloigner de l'axe.

c. Si γ est supérieur à 1, il n'y a pas d'équilibre possible; l'électron s'éloigne indéfiniment; dès que r devient supérieur à r_i, la loi devient exponentielle, et le rayon double en un temps du même ordre de grandeur que la période de rotation de Larmor, qui est dans les conditions habituelles, environ 1000 fois moindre que l'intervalle de temps séparant deux chocs.

2. **Étude d'un faisceau magnétocathodique oscillant.** — Hypothèses de travail. — Nous considérerons un faisceau magnétocathodique émis par une ou plusieurs cathodes blindées du champ magnétique et situées dans des zones où la charge d'espace est aussi faible que possible. Les électrons émis par les cathodes arrivent le long de l'axe de la source dans une zone équipotentielle de longueur L limitée extérieurement par une électrode cylindrique de rayon R. Aux extrémités de cette zone, des potentiels retardateurs très énergiques renvoient les électrons pratiquement sur place. Dans ces conditions, quelle que soit leur énergie, les électrons oscillent sur toute la longueur L. Nous avons vu que la charge d'espace de Brillouin ne dépend pas de la vitesse des électrons. Nos formules s'appliquent donc à ce faisceau oscillant bien qu'il soit constitué d'électrons allant dans les deux sens et ayant toutes les vitesses possibles depuis un maximum jusque pratiquement zéro.

Aussi longtemps que les électrons émis par le ou les filaments n'ont pas encore subi de chocs, nous pouvons raisonner comme si nous étions dans

le vide. Dans ces conditions, la tendance naturelle est à l'installation de la vitesse angulaire de Larmor [12], [13] et [14] et de la densité de Brillouin.

Chaque fois qu'un électron subit un choc, il quitte l'orbite sur laquelle il se mouvait pour se rendre sur une orbite de rayon plus grand. Ce phénomène de perte tend à maintenir la densité de charge d'espace au-dessous de celle de Brillouin.

Nous nous proposons de rechercher dans quelles conditions il y aura équilibre entre l'apport d'électrons en provenance des filaments (pour simplifier, nous supposerons que cet apport est strictement localisé dans l'axe) et la charge dispersée par chocs contre les atomes de gaz. Dans chaque tranche, il y aura équilibre entre l'apport des parties internes et la dispersion vers les parties externes.

Mais la surface latérale $2\pi r L$ à travers laquelle a lieu la diffusion augmente avec r, ainsi que, d'après (11), la distance dont progresse un électron entre deux chocs successifs. δ devrait être d'une forme analogue à $\frac{1}{r^n}$, et tendre vers l'infini quand r tend vers zéro; c'est impossible, car, au droit d'un certain rayon r_0, la densité atteint la valeur limite de Brillouin qu'il lui est impossible de dépasser; nous la supposerons, pour $r < r_0$, pratiquement constante et égale à cette valeur, et, plus près de l'axe, la diffusion se fait, non plus par les chocs contre le gaz résiduel, mais uniquement par répulsion de charge d'espace.

Étude de la diffusion radiale. — En vertu de nos hypothèses de travail et des raisonnements qualitatifs qui les accompagnent, nous pouvons *a priori* nous représenter la répartition radiale de la densité de charge d'espace comme suit :

1° Pour $r < r_0$, $\gamma = \frac{\delta}{\delta_0}$ est constant et égal à 1, un très léger excès suffit en effet pour assurer une violente dispersion par charge d'espace;

2° Pour $r > r_0$, γ est inférieur à 1 et fonction de r. Nous pouvons logiquement admettre que γ tend vers 1 quand r tend vers r_0. La forme que prend γ en fonction de r peut se calculer en écrivant une équation de continuité de débit pour tous les rayons r. Posons $x = \frac{r}{r_0}$. Pour $x > 1$, γ est une fonction de x qui se ramène à 1 pour $x = 1$.

Le champ radial E_r est donné par :

$$E_r = \frac{\delta_0 r_0}{\varepsilon_0 x}\left(\frac{1}{2} + \int_1^x \gamma x \, dx\right) \tag{12}$$

au lieu de (3).

Dans la parenthèse, le premier terme traduit l'influence du « noyau central » de rayon r_0 et de densité constante; le deuxième, celle des « ailes » de densité décroissante.

Portons (12) dans (7), compte tenu de (4); il vient :

$$\frac{\ddot{r}}{r} = \frac{4A^2}{r^4} - \Omega_1^2\left[1 - \frac{1}{x^2}\left(1 + 2\int_1^x \gamma x \, dx\right)\right], \tag{13}$$

équation qui remplace (9).

Nous supposerons, comme ci-dessus, qu'après chaque choc contre une molécule du gaz, l'électron est renvoyé isotropiquement, c'est-à-dire que $2A = -\Omega_1 r_i^2$.

Compte tenu de cette valeur de A, l'électron oscillera après le choc autour d'un rayon moyen :

$$r_e = r_i \rho^{-\frac{1}{2}} \tag{14}$$

supérieur à r_i, ρ étant donné par :

$$\rho^2 = 1 - \frac{1}{x^2}\left(1 + 2\int_1^x \gamma x \, dx\right). \tag{15}$$

Répartition radiale de la densité de charge d'espace. — Entre les rayons r_e et r_i définis ci-dessus, et que nous supposerons pas trop différents l'un de l'autre, existe, tout le long du cylindre de longueur L, une charge d'espace totale :

$$\Delta Q = \pi L \gamma \delta_0 (r_e^2 - r_i^2).$$

Si τ désigne le temps moyen de parcours libre des électrons dans le gaz, nous devons admettre que, en moyenne, cette charge ΔQ reste stationnaire un temps égal à τ avant de diffuser. Donc, le courant qui diffuse vers l'extérieur à travers la surface de rayon r_e n'est autre que $\frac{\Delta Q}{\tau}$.

De plus, en raison de la conservation de l'électricité, ce courant est lui-même égal au courant total I d'électrons déversé par l'ensemble des filaments. Donc, confondant le γ moyen entre r_i et r_e avec celui au rayon r_e :

$$I\tau = \pi L \gamma \delta_0 (r_e^2 - r_i^2).$$

Posons :

$$\alpha = \frac{I\tau}{\pi L \delta_0 r_0^2}. \tag{16}$$

Il vient, compte tenu de (14) :

$$\rho = 1 - \frac{\alpha}{\gamma x^2}. \tag{17}$$

Éliminons ρ entre (15) et (17); il vient ainsi une équation intégrale liant γ à x :

$$\frac{2\alpha}{\gamma} - \frac{\alpha^2}{\gamma^2} = 1 + 2\int_1^x \gamma x \, dx. \tag{18}$$

Parmi les solutions de (18), nous retiendrons celle satisfaisant à $\gamma(1) = 1$.

On voit facilement, en faisant le calcul, que pour $x = 1$, $\alpha = 1$.

Par ailleurs, (18) admet visiblement pour solution

$$\gamma = x^{-1}.$$

La décroissance de la densité de charge d'espace dans les « ailes » est donc hyperbolique. D'où la figure 2.

Pratiquement, on a vraisemblablement une courbe continue analogue à celle en pointillé, à cause du double effet adoucissant provoqué par :

a. l'excès de charge d'espace au centre pour assurer une diffusion suffisamment rapide en ce point;

b. l'appauvrissement par chocs contre molécules résiduelles, qui peut se faire sentir pour $r < r_0$ à cause des électrons ayant, par hasard, un temps de parcours libre très inférieur à la moyenne.

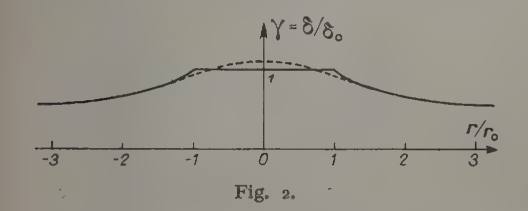


Fig. 2.

Remarque. — La condition $\alpha = 1$ équivaut, d'après (16), à :

$$r_0 = \left(\frac{I\tau}{\pi L \delta_0}\right)^{\frac{1}{2}}; \tag{20}$$

cette égalité fixe la valeur de r_0 en fonction de quantités que l'on peut supposer connues. En effet, si τ_1 désigne le temps de parcours libre à la pression unitaire.

$$\tau = \frac{\tau_1}{p}, \tag{21}$$

p étant la pression. Pour beaucoup de gaz, τ_1 est constant dans la gamme utile de vitesses; en outre, δ_0 est donné par (2); tous calculs faits :

$$r_0 = \frac{1}{B}\sqrt{\frac{2 I \tau_1 m}{\pi L p \varepsilon_0 q}}. \tag{22}$$

Dans cette formule pratique, tout est exprimé en unités M. K. S., sauf p qui est en microns de mercure.

La formule (21) permet de donner du rayon r_0 une interprétation physique simple.

En effet, calculons la charge d'espace totale en deçà de ce rayon. Elle vaut :

$$Q_0 = \pi r_0^2 L \delta.$$

D'après ces formules, elle est aussi égale à $I\tau$.

Nous devons donc conclure qu'en moyenne elle se renouvelle dans le temps τ, c'est-à-dire qu'en moyenne chaque électron passe en deçà du rayon r_0 son premier temps de parcours libre et subit au rayon r_0 son premier choc.

Donc, si $r_0 < R$, chaque électron oscillant subit, en moyenne, plusieurs chocs avant de frapper la paroi cylindrique de rayon R;

Si $r_0 = R$, il subit, en moyenne, exactement un choc;

Si $r_0 > R$, il y a moins d'un choc en moyenne par électron;

Si $r_0 \gg R$, la majorité des électrons ne subissent aucun choc. On peut raisonner comme si l'on était dans le vide.

3. Calcul du rendement de production des ions. — Calcul de la charge d'espace totale. — Deux cas sont à considérer :

1° $r_0 \geq R$. — Dans ce cas, la densité de charge d'espace est constante et vaut δ_0. On a donc, compte tenu de (3) :

$$Q = \pi R^2 L \varepsilon_0 \frac{q B^2}{2 m}. \tag{23}$$

2° $r_0 < R$. — Le calcul est un peu plus compliqué, mais sans difficulté réelle. On obtient, tous calculs faits :

$$Q = \pi r_0 L \delta_0 (2R - r_0). \tag{24}$$

En remplaçant δ_0 et r_0 par leurs valeurs :

$$Q = \sqrt{\frac{\pi L I \tau_1 \varepsilon_0 q}{2 m p}}\left(2RB - \sqrt{\frac{2 I \tau_1 m}{\pi L p \varepsilon_0 q}}\right). \tag{25}$$

Rendement de la production des ions. — Pour beaucoup de gaz, τ_1 est sensiblement constant dans la zone intéressante, il est facile de déduire le nombre d'ions produits dans la source; en effet, $\frac{Q}{I}$ représente le temps moyen de séjour d'un électron dans la source entre son émission par un filament et sa capture par la paroi. Donc, $\frac{Q}{I\tau} = \frac{Qp}{I\tau_1}$ représente le nombre de chocs qu'il subit, et si ϖ désigne la probabilité qu'un de ces chocs soit ionisant (pour beaucoup de gaz, ϖ est sensiblement constant dans la zone intéressante), le nombre n d'ions produits par unité de temps dans la source par un électron s'écrira :

$$n = \frac{\varpi Q p}{I \tau_1}.$$

Multiplions par le nombre $\frac{I}{q}$ d'électrons émis par unité de temps; il vient un nombre total d'ions par unité de temps égal à :

$$N = \frac{nI}{q} = \frac{\varpi Q p}{q \tau_1}. \tag{26}$$

S'il étaient tous extraits, cela correspondrait à un courant :

$$I_p = \frac{\varpi Q p}{\tau_1}.$$

En remplaçant Q par sa valeur, on trouve, si $r_0 \geq R$

$$I_p = \frac{\varpi \pi R^2 L \varepsilon_0 q B^2 p}{2 m \tau_1}. \tag{27}$$

On remarquera, en particulier, que ce courant d'ions serait indépendant du courant émis par le filament.

Si $r_0 < R$, il vient :

$$I_p = \varpi\left[2RB\sqrt{\frac{\pi L I \varepsilon_0 q p}{2 m \tau_1}} - I\right]. \quad (28)$$

On vérifiera facilement d'après (31) que si $r_0 \ll R$, le second terme du crochet est négligeable devant le premier.

Différence de potentiel de cut-off. — Nous avons vu qu'il existe entre le centre et la périphérie du faisceau magnétocathodique une certaine différence de potentiel. Les filaments ne pourront déverser des électrons dans l'axe que si leur potentiel par rapport au cylindre extérieur est plus négatif que cette valeur.

Si $r_0 \geq R$, on appliquera la formule (4); si $r_0 < R$, une formule un peu plus compliquée devra être utilisée. Il faudra reprendre la valeur de E_r donnée, pour les « ailes » par (12) compte tenu de (19). En additionnant la différence de potentiel pour le noyau et pour les « ailes », on tire, tout calcul fait :

$$U = \frac{\delta_0 r_0^2}{\varepsilon_0}\left(\frac{R}{r_0} + 1 - \frac{1}{2}\ln\frac{R}{r_0}\right) \quad (29)$$

ou encore, si U_0 est la valeur que donnerait l'application de (4) :

$$U = 2U_0\left(\frac{r_0}{R}\right)^2\left(\frac{R}{r_0} + 1 - \frac{1}{2}\ln\frac{R}{r_0}\right). \quad (30)$$

Courant réellement émis par la source. — Le courant réellement émis par la source dépendra, en outre, du rendement de l'extraction des ions, lequel est conditionné non par la géométrie de la source elle-même, mais par celle du dispositif extracteur, et constitue un problème totalement différent. Il apparaît, entre autres, que ce rendement est largement conditionné par les effets de charge d'espace ionique à partir du point où les électrons rebroussent chemin. Ce problème ne sera pas traité dans le présent article.

II. — Théorie de l'état supérieur.

1. Mouvement des porteurs de charge. — Hypothèses de travail. — Nous tiendrons compte des remarques et hypothèses de travail suivantes :

a. La charge d'espace réelle δ continue à être égale à δ_0 [donnée par (2)] en deçà d'un certain rayon r_0 [qui n'a aucune raison, *a priori*, d'être encore donné par (22)] et inférieure à δ_0 au delà de ce rayon. L'allure de $\gamma = \frac{\delta}{\delta_0}$ en fonction de $x = \frac{r}{r_0}$ n'a évidemment aucune raison *a priori* d'être hyperbolique (19).

b. La diffusion radiale des électrons se fera, à champ égal, dans les mêmes conditions que ci-dessus. En effet, ce mouvement dépend uniquement des champs électrique et magnétique, ainsi que des chocs contre atomes neutres. Ni la présence des ions positifs, ni l'augmentation concomitante de la densité électronique ne peuvent apparemment y changer quelque chose. En particulier, les formules (12) à (15) resteront applicables.

c. Nous admettrons que la concentration N des électrons n'est pratiquement pas différente de la concentration N^+ des ions. Ceci n'exclut pas l'existence d'un laplacien non nul du potentiel d'espace; on sait, en effet, que des différences *relatives* très faibles entre les deux concentrations peuvent avoir une importance *absolue* assez grande. La densité résultante de charge d'espace sera calculée à partir du potentiel d'espace.

d. Les molécules ionisées sont en nombre négligeable par rapport aux molécules neutres. Ne doivent être considérés ni les chocs d'électrons entre eux, ni les chocs d'ions entre eux, ni les chocs d'électrons contre des ions.

e. Le temps de parcours libre d'un électron est, dans la gamme intéressante, pratiquement indépendant de la vitesse (*voir* 1re partie).

f. Parmi les chocs d'électrons contre des molécules neutres, une proportion ϖ sont ionisants. Dans la gamme intéressante, ϖ est également, et en première approximation, indépendant de la vitesse (*voir* 1re partie).

g. En ce qui concerne le temps de parcours libre d'un ion positif, la situation est un peu plus confuse. Pour un proton dans l'hydrogène moléculaire, ce temps est, dans la gamme intéressante, pratiquement indépendant de la vitesse. Cette propriété n'est pas vraie dans tous les cas. Toutefois, il ne semble pas, comme nous verrons plus loin, qu'on courre le risque d'introduire de grosses erreurs, si l'on en fait, pour la simplicité, une hypothèse de travail générale.

h. L'ionisation par les ions positifs est négligeable.

Mouvement des ions. — Il est facile de montrer (et nous n'insisterons pas sur les détails) que le mouvement des ions est, en très bonne approximation, indépendant de la présence du champ magnétique. Les ions décrivent autour de l'axe des trajectoires uniquement conditionnées par le champ électrique, qui est radial, centripète, et à symétrie de révolution.

Dans le cas simple où la densité de charge d'espace est constante, le champ radial est fonction linéaire de la distance à l'axe, et la trajectoire projetée devient une ellipse. Dans les autres cas, on obtient une sorte de rosace plus ou moins compliquée. Un fait essentiel est de remarquer que la durée d'un tour est très inférieure au temps de parcours libre

Introduction des chocs d'ions contre des

MOLÉCULES. — Comme pour les électrons dans la première partie, nous arrivons à la conclusion que le mouvement orbital des ions est stable (la distance à l'axe ne varie pas en moyenne) entre deux chocs successifs contre des molécules neutres. Lors d'un tel choc, l'ion perd une partie $\varkappa^+$ statistiquement constante de son énergie cinétique (lois du choc élastique), et cette perte d'énergie cinétique entraîne une diminution du rayon moyen de l'orbite. Ainsi donc, la loi de migration des ions positifs vers l'axe semble pouvoir être étudiée par des considérations purement énergétiques. Nous admettrons d'abord (ce point de vue sera rectifié un peu plus loin) qu'il y a équipartition moyenne entre l'énergie cinétique d'un ion et son énergie potentielle par rapport à l'axe de la décharge.

Soit r_i le rayon orbital moyen d'un ion positif avant un choc et r_f le même après ce choc; si τ^+ est le temps moyen de parcours libre ionique, on a évidemment :

$$v^+ = \frac{r_i - r_f}{\tau^+},$$

v^+ étant la vitesse moyenne ordonnée avec laquelle les ions migrent vers l'axe. En vertu de ce qui précède, si la fraction moyenne d'énergie cinétique perdue est $\varkappa^+$, la fraction moyenne d'énergie potentielle perdue est aussi $\varkappa^+$, et l'on a :

$$U(r_f) = (1 - \varkappa^+)\, U(r_i).$$

Mais, en première approximation, on a aussi :

$$U_{(r_f)} = U_{(r_i)} - (r_i - r_f)\, E(r_i),$$

d'où l'on écrit, en supprimant les indices devenus inutiles :

$$v^+ = \frac{\varkappa^+ U}{\tau^+ E}. \qquad (31)$$

BILAN DES ÉLECTRONS. — Le mouvement radial des électrons n'est pas différent de celui étudié dans la première partie.

Considérons un électron décrivant une orbite à festons de rayon moyen r_i et sautant, par un choc, sur une orbite de rayon r_e conformément aux théories ci-dessus. La charge totale des électrons contenus dans le volume s'étendant entre r_i et r_e est donnée par :

$$\Delta Q = \pi L N q\,(r_e^2 - r_i^2). \qquad (32)$$

Elle est aussi égale à $I\tau$, τ étant le temps moyen séparant deux chocs électroniques et I le courant total du ou des filaments. D'où, par (14) :

$$I\tau = \pi L N q r^2 (1 - \rho). \qquad (33)$$

Cette façon de procéder néglige bien entendu l'augmentation, par ionisation, du nombre d'électrons diffusant vers l'extérieur, hypothèse qui semble admissible en première approximation.

En vertu des hypothèses de travail, $I\tau$ est une constante; on peut donc écrire :

$$N r^2 (1 - \rho) = \text{const.} \qquad (34)$$

Il convient d'exprimer ρ en fonction de E. A cet effet, comparons (12) et (15). Il vient, compte tenu de la valeur de $x = \dfrac{r}{r_0}$:

$$\rho^2 = 1 - \frac{2\varepsilon_0}{\delta_0}\frac{E}{r}. \qquad (35)$$

L'équation (34) devient ainsi :

$$N r^2 \left[1 - \left(1 - \frac{2\varepsilon_0}{\delta_0}\frac{E}{r}\right)^{\frac{1}{2}}\right] = \text{const.} \qquad (36)$$

BILAN DES IONS. — Le flux d'ions diffusant vers l'intérieur à travers un cylindre de rayon r est égal à celui diffusant à travers un cylindre de rayon $r + \mathrm{d}r$ augmenté du nombre d'ions (égal au nombre d'électrons) créés par unité de temps dans le volume intermédiaire.

Donc :

$$\mathrm{d}(2\pi r N v^+) = 2\pi r\, \mathrm{d}r\, N \frac{\varpi}{\tau}$$

ou, compte tenu de (31) :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\frac{rNU}{E} = -\frac{\varpi \tau^+}{\varkappa^+ \tau} rN. \qquad (37)$$

Remarquons que, dans le second membre de (37), le coefficient de Nr est une constante sans dimensions. Par exemple, on trouve que sa valeur dans l'hydrogène est environ 7,5. Nous la désignerons par φ.

ÉQUATIONS COMPLÉMENTAIRES. — Nous aurons, en outre, les signes étant omis :

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}, \\ \delta &= \frac{\varepsilon_0}{r}\frac{\mathrm{d}(Er)}{\mathrm{d}r}. \end{aligned}\right\} \qquad (38)$$

2. Étude de la distribution radiale des porteurs de charge. — ÉTUDE DU « NOYAU » : PREMIÈRE TENTATIVE INSUFFISANTE. — Dans le « noyau », zone à charge d'espace égale à celle de Brillouin, les équations (33) à (36) ne sont pas valables; mais le champ électrique est connu *a priori*; il varie linéairement en fonction de la distance à l'axe. On peut donc écrire (37) sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2 N) = -2\varphi(rN). \qquad (39)$$

En posant $y = r^2 N$, il vient facilement :

$$\frac{\mathrm{d}y}{y} = -2\varphi\frac{\mathrm{d}r}{r}.$$

C'est-à-dire, tous calculs faits :

$$N = N_0 \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-2(\varphi+1)}. \qquad (40)$$

S'il faut en croire ce calcul, la concentration des porteurs devrait, dans le cas de l'hydrogène, varier

approximativement comme la puissance (— 17) de la distance à l'axe. Il est clair qu'un tel résultat est absurde.

Étude des « ailes » : même tentative. — La combinaison des équations (36) et (37) doit théoriquement permettre l'étude des « ailes », à densité de charge d'espace inférieure à celle de Brillouin. Nous ne développerons pas le calcul. Qu'il suffise de savoir que son résultat est également absurde.

Introduction de la diffusion désordonnée des ions positifs. — On sent que des gradients relatifs aussi élevés dans la concentration ionique sont inadmissibles. Pratiquement, il doit intervenir un agent égalisateur; cet agent est connu, c'est la diffusion par suite des mouvements désordonnés (*voir*, par exemple, [16]).

Comme il semble très difficile de mettre le problème rigoureusement en équation, nous nous baserons sur les considérations exposées dans notre autre Mémoire [17], formule (58), d'après lequel il revient au même de considérer séparément les phénomènes de mobilité et de diffusion, ou simplement de considérer un phénomène unique de mobilité dans un « potentiel fictif » tenant compte, non seulement du potentiel réel, mais aussi de la pression partielle des porteurs de charge. Il n'y a aucune raison pour que les protons n'obéissent pas ici aux hypothèses de travail formulées dans ce Mémoire. Le potentiel fictif s'écrira (le symbole U du présent Mémoire ayant la même signification que le symbole V du Mémoire cité)

$$U_{\text{fictif}} = U + \frac{kT^+}{q} \ln \frac{NT^+}{N_0 T_0^+}, \tag{41}$$

T_0^+ étant la température ionique; N_0 et T^+ des valeurs particulières. Faute de renseignements plus précis, nous considérerons T^+ comme sensiblement la même dans tout l'espace de décharge.

Les considérations que nous venons d'énoncer ne doivent pas être appliquées aux électrons; en effet, leur trajectoire est une épicycloïde à festons très minces (de l'ordre de quelques microns) pouvant être, en bonne approximation, assimilée à un cercle. La présence du champ magnétique impose aux mouvements d'électrons un caractère exclusivement ordonné, sauf le mécanisme exposé dans la première partie.

Nouvelle forme du bilan des ions. — En toute rigueur, il faudrait remplacer dans (37) le potentiel réel U par le potentiel fictif écrit ci-dessus; toutefois, une approximation intéressante, qui simplifiera considérablement les calculs, se suggère immédiatement. En effet, la première tentative a donné des résultats si manifestement exagérés, parce que la vitesse ionique donnée par (31) est beaucoup trop grande; si elle intervenait seule, les ions « tomberaient » immédiatement vers l'axe, où leur concentration tendrait d'ailleurs à devenir infinie s'il fallait croire (40).

Dans ces conditions, il est logique d'admettre que la vitesse réelle de migration des ions vers l'axe n'est qu'une fraction très petite, négligeable en première approximation, de celle donnée par (31). En d'autres termes, dans l'expression (41) du potentiel fictif, les contributions des deux termes au mouvement tendent à se détruire mutuellement dans leur quasi-totalité; il vient ainsi :

$$E + \frac{kT^+}{q} \frac{dN}{N\,dr} = 0, \tag{42}$$

équation valable dans tout l'espace de décharge.

Cette équation exprime en fait l'immobilité des ions positifs (au point de vue mouvement radial). Cette hypothèse simplificatrice forme un ensemble harmonieux avec celle de non-multiplication des électrons exprimée par (33). En effet, si l'on suppose en première approximation qu'il n'y a pas de chocs ionisants, les ions positifs présents dans la source doivent nécessairement être immobiles.

Étude des « ailes » : deuxième tentative. — Posons :

$$\frac{r}{r_0} = x, \qquad \frac{E}{E_0} = y, \qquad \frac{N}{N_0} = z. \tag{43}$$

Les valeurs avec indice zéro correspondent à la limite du « noyau ». En calculant la constante (35) en ce même point, on trouve aisément :

$$zx^2\left[1 - \left(1 - \frac{y}{x}\right)^{\frac{1}{2}}\right] = 1. \tag{44}$$

D'autre part, (42) s'écrira :

$$y + \alpha \frac{z'}{z} = 0, \tag{45}$$

compte tenu de la relation (3) et à condition de poser :

$$\alpha = \frac{kT^+}{qE_0 r_0}, \tag{46}$$

α est visiblement un nombre sans dimensions.

Éliminant y entre (44) et (45), on trouve :

$$z' = \frac{1 - 2zx^2}{\alpha z x^3}, \tag{47}$$

Cette équation peut s'intégrer par valeurs numériques, en partant de $z = 1$ pour $x = 1$; les résultats sont portés dans la figure 3. La connaissance de z entraîne facilement celle de y; les courbes, peu intéressantes, ne seront pas données ici; mais nous les traduirons en valeurs de $\gamma = \frac{\delta}{\delta_0}$ grâce à la relation (12).

Les courbes correspondantes sont données à la figure 4. Elles sont extrêmement importantes, car

elles montrent que, surtout pour les grandes valeurs de α, la valeur de γ reste littéralement collée à la valeur 1 (que théoriquement elle quitte pour $x = 1$) jusqu'à un point donné, puis décroît très rapidement pour devenir presque aussitôt négative.

Comme une valeur négative de γ correspondrait à un excès (difficile à expliquer) d'ions positifs, force nous est d'admettre que la paroi correspond à une valeur de x inférieure à celle pour laquelle γ s'annule.

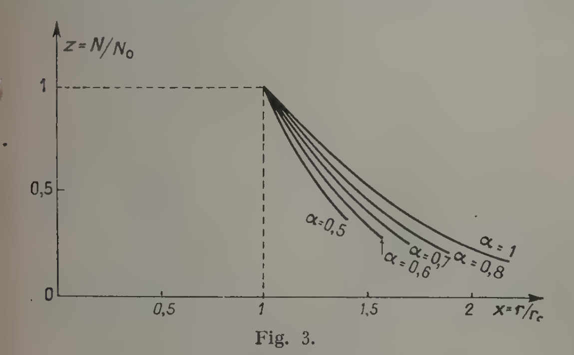


Fig. 3.

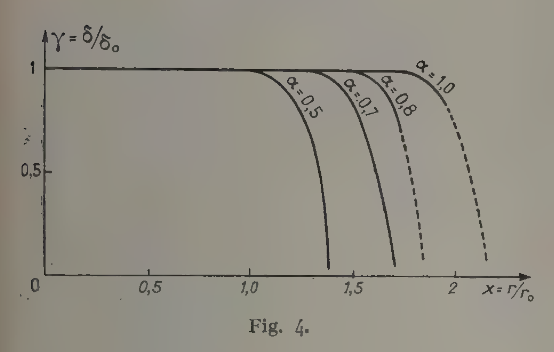


Fig. 4.

Donc, γ est pratiquement égal à *un* dans tout l'espace de décharge, et la distinction entre le « noyau » et les « ailes » disparaît en pratique.

Dans le cadre de la présente théorie, nous la garderons toutefois provisoirement afin de déduire certains renseignements.

Étude du noyau : deuxième tentative. — Pour l'étude du noyau, l'équation (36) est à remplacer par la relation linéaire (3) entre le champ et le rayon.

Il vient ainsi :

$$\frac{\delta_0 r}{2\varepsilon_0} + \frac{kT^+}{q}\,\frac{dN}{N\,dr} = 0. \tag{48}$$

Introduisons à nouveau les notations (43). Il vient aisément :

$$x\,dx + \alpha\frac{dz}{z} = 0$$

ou encore :

$$\frac{x^2}{2} + \alpha \ln z + C = 0.$$

La constante se détermine en remarquant que pour $x = 1$, $z = 1$; elle vaut donc $-\frac{1}{2}$. D'où :

$$\left.\begin{aligned} \ln z &= \frac{1}{\alpha}\left(1 - \frac{x^2}{2}\right) \\ z &= e^{\frac{1}{\alpha}\left(1-\frac{x^2}{2}\right)}. \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Dans l'axe de la décharge, z prend la valeur $z_0 = e^{\frac{1}{\alpha}}$.

Signification du paramètre α. — Nous pouvons considérer que la répartition radiale totale ne commence à différer sensiblement de celle donnée par (49) (pour x inférieur, égal ou supérieur à 1) que si γ diffère sensiblement de 1 ; or, dès qu'il diffère de 1, il tend à changer de signe, ce qui est impossible.

Lisons les valeurs correspondant au point où $\gamma = 0$ et désignons-les par z_e. Rapportons ensuite ces valeurs aux valeurs de z_0 $\left(\text{en les divisant par } e^{\frac{1}{\alpha}}\right)$.

Il vient ainsi le tableau suivant :

α.	z_e.	$\frac{z_e}{z_0}$.
0,5..........	0,46	0,062
0,6..........	0,29	0,055
0,7..........	0,24	0,058
0,8..........	0,21	0,061
1,0..........	0,15	0,055

Il est logique d'en conclure que $\frac{z_e}{z_0}$ est approximativement constant quelle que soit la valeur de α, ce qui rend la véritable distribution radiale à peu près indépendante de ce paramètre.

Par ailleurs, l'énergie acquise par un ion de charge q, allant du point où γ s'annule jusqu'à l'axe est approximativement donnée par

$$W_e = \frac{1}{2}\,q\,E_0\,r_0\,x_e^2, \tag{50}$$

x_e étant la valeur de x pour laquelle γ s'annule.

Calculons le rapport à cette énergie de l'énergie désordonnée kT^+

$$\frac{kT^+}{W} = \frac{2kT^+}{q E_0 r_0 x_e^2} = \frac{2\alpha}{x_e^2}. \tag{51}$$

Nous formons le tableau suivant :

α.	x_e.	$\frac{2\alpha}{x_e^2}$.
0,5..........	1,40	0,51
0,6..........	1,55	0,50
0,7..........	1,70	0,48
0,8..........	1,85	0,47
1,0..........	2,15	0,43

On peut en conclure que l'énergie désordonnée des ions est à peu près une fraction constante de W_e. Le rôle joué par le paramètre α apparaît ainsi comme quelque peu fictif, puisque les caractères intrinsèques

de la décharge, calculés indépendamment des notations choisies sont à peu près indépendants de lui.

Conditions a la paroi. — Cependant, un gros écueil se présente encore dans la fixation des conditions à la paroi anodique. En effet, l'absence de toute production ionique au delà d'elle semble, *a priori*, imposer que la concentration ionique y soit évanouissante.

Nos équations montrent que c'est impossible, puisque δ tend à s'annuler et changer de signe alors que N est toujours positif. Ce changement de signe a lieu pour une valeur de $\frac{N_p}{N_0}$ (N_p et N_0 désignant respectivement les valeurs de N à la paroi et dans l'axe de la décharge) constante et voisine de 0,06.

Comme rien dans nos équations ne semble autoriser une meilleure fixation de N_p, nous admettrons, faute de mieux, que $\frac{N_p}{N_0}$ est approximativement constant et égal ou supérieur à 0,06. Dans ces conditions, la distribution radiale de N pourra être considérée comme pratiquement invariable.

Calcul du taux de production des ions. — Vu ce qui précède, on peut écrire que le nombre total $\mathcal{N}$ d'électrons présents dans la source est donné par une expression de la forme :

$$\mathcal{N} = b\pi R^2 L N_0, \tag{52}$$

b étant fonction de $\frac{N_p}{N_0}$.

Il reste à estimer N_0. Pour cela, écrivons que le courant frappant la paroi est égal au courant total. Comme δ est pratiquement partout voisin de δ_0, l'expression (33) donne, à la paroi, par (35) :

$$N_p = \frac{I\tau}{\pi L q R^2}, \tag{53}$$

d'où :

$$\mathcal{N} = a\frac{I\tau}{q} \tag{54}$$

à condition de poser :

$$a = \frac{b}{\frac{N_p}{N_0}}.$$

Or, $\frac{I\tau}{q}$ est le nombre d'électrons déversé par les filaments en un temps de parcours libre. Le temps moyen de séjour d'un électron dans la source vaut a temps de parcours libre; en d'autres termes, il y subit a chocs. Le nombre de chocs ionisants par électron vaut ainsi $a\varpi$.

Le courant total d'ions vaut ainsi $a\varpi$ fois le courant électronique, et ce rapport est, dans le cadre de nos hypothèses de travail. indépendant des conditions géométriques, thermiques et autres. Le courant réellement émis dépendra en outre, tout comme dans la première partie, des conditions d'extraction.

Conclusions générales. — Il ressort de l'ensemble des deux théories, les conclusions ci-après :

1° État Normal. — *a*. Pour des pressions très faibles, on a r_0 supérieur à R, et le courant d'ions disponible est donné par (27); il est indépendant du courant électronique et proportionnel à la pression. La densité électronique est alors indépendante de la distance à l'axe.

b. Pour des pressions un peu plus fortes, r_0 devient inférieur à R_1; le courant disponible est donné par (28); il est sensiblement proportionnel à $p^{\frac{1}{2}} I^{\frac{1}{2}}$. La densité électronique, indépendante de la distance à l'axe jusqu'à un certain point, décroît ensuite hyperboliquement.

État supérieur. — *c*. Pour les fortes pressions, une véritable décharge s'allume avec apparition d'un plasma; le courant disponible est proportionnel au courant électronique; il devient indépendant de la pression. La densité électronique est sensiblement fonction gaussienne et le potentiel fonction parabolique de la distance à l'axe.

La vérification expérimentale de la théorie qui précède a pu être obtenue en faisant usage de la théorie des sondes de Langmuir [10] et [11]. Les résultats sont consignés dans un autre article.

Manuscrit reçu le 5 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Finkelstein. — *Rev. Sc. Instr.*, 1940, **11**, 94.
[2] Korsching. — *Physik. Z.*, 1941, **42**, 78.
[3] Von Ardenne. — *Physik. Z.*, 1942, **43**, 91.
[4] Heil. — *Z. Physik*, 1943, **120**, 212.
[5] Von Ardenne. — *Z. Physik*, 1943, **120**, 227.
[6] Estermann. — *Rev. Mod. Physics*, 1946, **18**, 300.
[7] Weisz et Westmayer. — *Physik. Z.*, 1939, **40**, 461.
[8] Hoyaux et Dujardin. — *Nucleonics*, 1949, **4**, 7; **4**, 12 et **5**, 67.
[9] Veenstra. — Amsterdam Conference on Ion Sources (F. O. M., Amsterdam, 1949), p. 21.
[10] Langmuir et Mott-Smith. — *Gen. Electr. Rev.*, 1924, **27**, 449, 538 et 616.
[11] Mott-Smith et Langmuir. — *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 727.
[12] Brillouin. — *Phys. Rev.*, 1945, **67**, 260.
[13] Hoyaux. — Dynamique de l'accélérateur linéaire. *Publications de l'A. I. Ms.*, Mons, 1951.
[14] Hoyaux. — *Atomics*, avril et novembre 1951, février 1952.
[15] Von Engel et Steenbeck. — *Elektrische Gasentladungen*, t. I, p. 35 et 39.
[16] Von Engel et Steenbeck. — *Elektrische Gasentladungen*, t. I, chapitre relatif à la diffusion.
[17] Hoyaux. — *Rev. gén. Électr.*, 1951, **60**, 279 et 317.

SUR LA NEUTRALISATION DE LA CHARGE D'ESPACE DES FAISCEAUX D'IONS POSITIFS PAR ACCUMULATION D'ÉLECTRONS ; ÉTUDE DU TEMPS DE NEUTRALISATION.

Par RENÉ BERNAS,
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

LOUIS KALUSZYNER et JEAN DRUAUX,
Commissariat à l'Énergie atomique. Service de Physique Nucléaire.

Sommaire. — Une méthode expérimentale simple permet d'étudier la compensation de la charge d'espace dans des faisceaux intenses d'ions positifs. L'existence et les variations du temps T nécessaire à la compensation permettent de confirmer le rôle des électrons dans ce processus ainsi que leur mode de production. Les mesures de T obtenues varient de 30 à 200 μs suivant les conditions. Quelques conséquences pratiques de ces expériences sont discutées.

Introduction. — Les progrès effectués dans la réalisation des sources d'ions ont permis depuis quelques années d'extraire des faisceaux d'ions positifs atteignant dans certains cas quelques dizaines de milliampères.

L'utilisation la plus importante de courants d'ions aussi élevés a été faite dans les séparateurs électromagnétiques d'isotopes [1], [2] mais en dehors de ce domaine on peut citer notamment leur emploi dans les accélérateurs de faible énergie qui, par l'intermédiaire de réactions nucléaires, telles que $^2H\,(d,\,n)\,^3He$ ou $Li\,(p,\,\gamma)\,Be$, fournissent des sources intenses et très avantageuses de neutrons ou de rayons γ pour des études de réactions nucléaires. On peut les rencontrer également dans les premiers stages d'accélération et la région voisine de la source des grands accélérateurs.

Dans toutes ces utilisations, que le faisceau soit pulsé ou continu, il doit parcourir des distances importantes alors que son énergie ne dépasse pas quelques dizaines de kilovolts. Ceci amène aussitôt à considérer les effets de la répulsion due à la charge d'espace sur la densité de ces faisceaux.

Différents chercheurs ont calculé ces effets et diverses méthodes de correction ont été proposées avec des résultats que nous analyserons plus loin. Nous avons montré précédemment [3] qu'il était possible de compenser la charge d'espace positive par une accumulation d'électrons dans le faisceau. Nous nous sommes proposés dans ce travail de mettre en évidence l'existence d'un temps minimum nécessaire à cette opération et d'étudier ses variations en fonction de divers facteurs. De plus nous avons pu vérifier que l'origine des électrons neutralisateurs est bien compatible avec l'hypothèse de leur formation par l'ionisation du gaz résiduel par les ions positifs accélérés.

Il résulte de ces expériences quelques conséquences pratiques relatives à l'utilisation des faisceaux intenses.

Divergence due à la charge d'espace. — De nombreux auteurs ont calculé la divergence de faisceaux d'ions sous l'action de la charge d'espace [4]. Ils donnent [5], dans le cas d'un faisceau à symétrie plane, d'ions de masse atomique A, d'intensité I (A/cm) et accélérés sous une différence de potentiel V (V)

$$Z = Z_0 + 2{,}04 . 10^6\, d^2 I \left(\frac{A}{V^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

pour un faisceau initialement parallèle, Z_0 étant l'épaisseur initiale du faisceau et Z celle qu'il prend à la distance d (cm).

Dans le cas d'une symétrie cylindrique, l'expression devient :

$$d = 1{,}75 . 10^{-3}\, r_0 \left(\frac{V^3}{AI^2}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\log \frac{r}{r_0}} e^{y^2}\, dy,$$

où r_0 est le rayon initial.

Ces expressions cependant conduisent à des valeurs de la divergence nettement plus grandes que celles observées. Elles ne seraient valables, compte tenu des hypothèses simplificatrices employées, que dans le cas où la densité de courant ne varierait que faiblement suivant l'axe du faisceau, ce qui est réalisé pour des faisceaux parallèles peu intenses ou très énergiques.

Cependant la divergence due à la charge d'espace et observée expérimentalement est suffisamment grande pour que la nécessité de l'éliminer s'impose.

Plusieurs procédés peuvent être utilisés à cet effet. L'un des premiers, étudié notamment par Smith et Hartman [4] et Pierce [6], consiste à réaliser

le long du trajet parcouru par le faisceau une variation du potentiel de la forme

$$V = k\left(\frac{Mi^2}{m}\right)^{\frac{1}{3}} d^{\frac{4}{3}}$$

obtenue directement par la solution de l'équation de Poisson relative au faisceau (M, m, masses de l'ion accéléré et de l'électron). Des solutions analogues basées sur une variation de V en fonction de d ont été proposées [6]; elles sont applicables sur de courtes distances pendant la période d'accélération des ions, mais elles ne sont guère satisfaisantes dès qu'il est nécessaire de les réaliser sur plusieurs dizaines de centimètres ou même quelques mètres. Enfin elles ne conviennent plus en présence de champs électriques ou magnétiques annexes.

L'atténuation de la charge d'espace positive par une charge d'espace de signe opposé a été tentée avec succès par Smith et Hartman [4]. En présence d'un champ magnétique axial, ils accélèrent un faisceau d'électrons à l'intérieur et en sens inverse du faisceau d'ions. Cependant les limitations de cette méthode sont évidentes et elle ne semble pas avoir donné lieu à application.

Neutralisation de la charge d'espace par accumulation d'électrons. — Smith, Parkins et Forrester [5] ont suggéré les premiers l'accumulation d'électrons lents au sein du faisceau positif pour réduire la charge d'espace, mais aucune tentative expérimentale n'a été publiée. Cependant, un procédé analogue avait déjà été utilisé et mis en application pour la neutralisation de la charge d'espace des faisceaux intenses d'électrons [7]. (Dans ce cas la réalisation est facilitée par la faible mobilité des ions positifs lents.)

Dans une publication récente, l'un de nous a décrit un dispositif de compensation utilisant les électrons produits au sein même du faisceau par l'ionisation du gaz résiduel [3].

On sait que le passage d'un faisceau d'ions rapides $(\vec{A}^+)$ dans un gaz B donne lieu essentiellement à trois types de collisions inélastiques qui sont par ordre d'importance décroissante

$$\vec{A}^+ + B \rightarrow \vec{A} + B^+ \quad \text{(échange de charge)}, \quad (a)$$

$$\vec{A}^+ + B \rightarrow \vec{A}^+ + B^+ + e^- \quad \text{(ionisation)}, \quad (b)$$

$$\vec{A}^+ + B \rightarrow \vec{A}^+ + B^* \quad \text{(excitation)}. \quad (c)$$

Ce sont les électrons produits par le processus (b) qui permettent la neutralisation de la charge d'espace positive. Le rôle de ces électrons a été mis en évidence par la relation expérimentale existant entre l'intensité du rayonnement X issu de la source et la concentration du faisceau [3].

Pour obtenir la neutralisation nous avons vu qu'il était nécessaire d'éliminer tout gradient de potentiel dans l'espace parcouru par les ions (et notamment de masquer les surfaces isolantes en regard direct du faisceau).

Les ions lents, bien que produits au sein du faisceau par les réactions (a) et (b) en plus grand nombre que les électrons, subissent l'effet de la charge d'espace pré-existante et sont accélérés hors du faisceau. Ils ne jouent un rôle important que lorsque la charge d'espace électronique devient voisine de celle des ions rapides. Ils contribuent alors à accroître le temps nécessaire à l'obtention de la neutralisation totale de la charge d'espace du faisceau.

D'autre part, au fur et à mesure de la diminution de la charge d'espace positive, des électrons de moins en moins énergiques sont capables de quitter le faisceau et l'équilibre est atteint lorsqu'un nombre égal d'électrons et d'ions lents disparaissent ainsi.

Pendant la période précédant la neutralisation les pertes d'électrons sont essentiellement dues à la recombinaison. Il ressort des travaux récents [13] que deux processus essentiels interviennent :

$$A^+ + e \rightarrow A + h\nu \quad \text{(recombinaison radiative)}, \quad (d)$$

$$XY^+ + e \rightarrow X^* + Y^* \quad \text{(recombinaison dissociative)}, \quad (e)$$

le second ayant un rôle prépondérant sauf en l'absence totale d'ions moléculaires [8].

Tenant compte des processus (b) et (d), (e), on peut écrire :

$$\frac{dn_-}{dt} = N_0 \sigma_b I - \alpha n_- n_+ - \beta n_- m_+, \quad (1)$$

où n_-, n_+, m_+, N_0 sont respectivement les concentrations en électrons, ions rapides, ions lents et molécules neutres dans le faisceau. α et β sont les coefficients de recombinaison correspondant aux ions rapides et lents et σ_b la section efficace correspondant à (b).

On pourrait à partir de cette expression calculer le temps nécessaire à la neutralisation totale de la charge d'espace. Cependant la fonction $m_+ = f(t)$ ne pouvant être calculée aisément et, d'autre part, les valeurs de α et β étant faibles nous nous bornerons pour la comparaison avec les résultats expérimentaux à n'utiliser que le premier terme de (1) en négligeant pour le moment la recombinaison.

Pour obtenir une concentration en électrons égale à celle des ions rapides, c'est-à-dire $n_- = n_+ = \frac{I}{v}$ (v étant la vitesse des ions rapides), il faudra un temps τ donné par

$$\tau = \frac{1}{N_0 \sigma_b}\left(\frac{M}{2\,eV}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

M, masse atomique de l'ion;
e, charge électronique;
V, tension d'accélération des ions.

Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental utilisé pour mettre en évidence et mesurer τ est représenté par la figure 1.

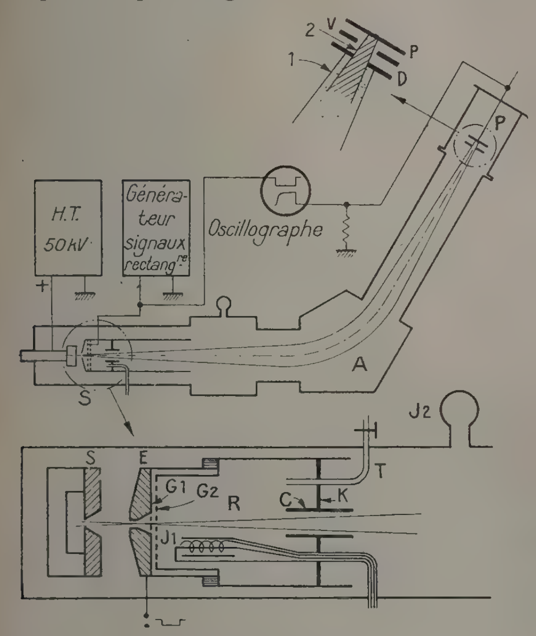


Fig. 1. — Dispositif expérimental utilisé pour la mesure du temps de neutralisation.

S, Source d'ions; A, Analyseur magnétique; E, Électrode accélératrice; G_1, G_2, Grilles; R, Compartiment haute pression; J_1, J_2, Jauges à ionisation; T, Arrivée de gaz; K, Diaphragme; C, Canal à section rectangulaire; D, Diaphragme; P, Collecteur; 1 et 2 Images de la source avec et sans influence de la charge d'espace; V, Plaque polarisée négativement par rapport à P et D.

Il est constitué essentiellement par l'analyseur magnétique du séparateur d'isotopes du C. E. A. [9]. Le faisceau d'ions issu de la source S franchit

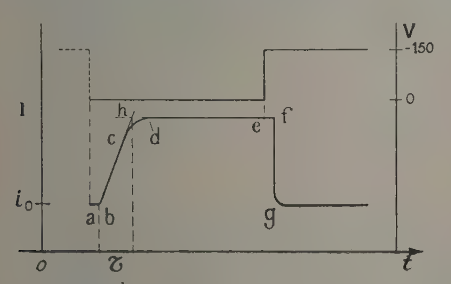
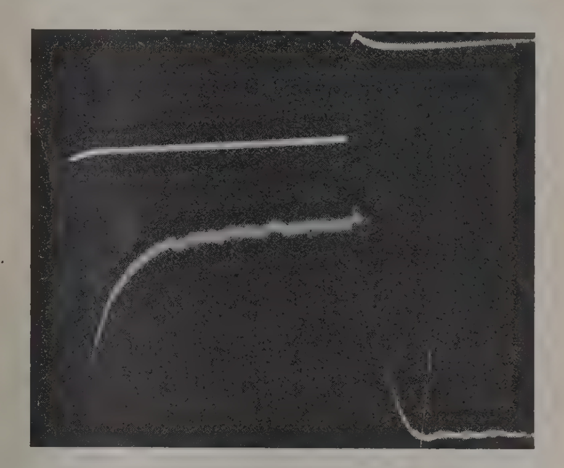


Fig. 2. — Schéma d'un enregistrement oscillographique.
Partie supérieure : variation de tension de la grille G_1; *Partie inférieure :* courant d'ions reçu sur le collecteur.

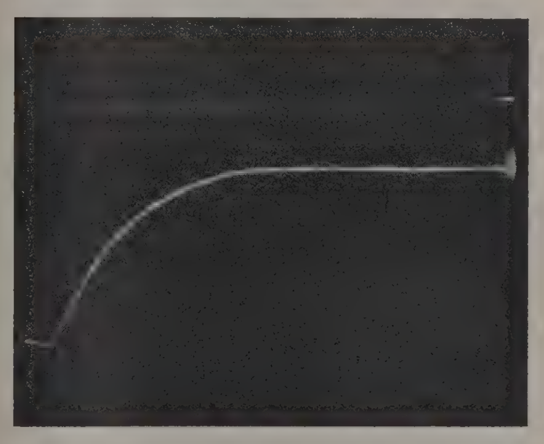
l'électrode accélératrice E et les grilles G_1, G_2 puis l'espace équipotentiel R avant d'entrer dans l'analyseur. Une image de la fente-source est obtenue sur le collecteur P.

Lorsque la charge d'espace du faisceau est neutralisée (V_{G_1} négatif) l'image de S se forme sur P; par contre une partie importante du courant d'ions est interceptée par le diaphragme D quand $V_{G_1} \geq 0$ (charge d'espace non compensée).

Pour effectuer les mesures, la grille G_1 est reliée



a. Durée du signal sur G_1 : 350 µs. Le temps de transit des ions peut être distingué en position *ef* du schéma (A^+ dans A, $p = 2{,}5.10^{-4}$ mm Hg; H. T. 15 kV);



b. Durée du signal : 210 µs. Le temps de transit est visible au début de la courbe (Mg^+ dans N_2, $p = 8{,}5.10^{-5}$ mm Hg; H. T. 15 kV).

Fig. 3. — Oscillogrammes typiques.

à un générateur de signaux rectangulaires fournissant des impulsions de durée variable entre 150 et 10 000 µs, avec un temps de montée de l'ordre de la microseconde, et une fréquence de répétition de 50 p/s.

Le signal obtenu au collecteur est envoyé à l'entrée d'un des amplificateurs verticaux d'un oscillographe à double trace; l'autre amplificateur reçoit l'impulsion de la grille qui déclenche également le balayage.

La figure 2 représente schématiquement la forme des signaux obtenus sur l'écran de l'oscilloscope (Cossor, modèle 1035). A la partie supérieure, la durée du signal rectangulaire appliqué sur la grille sert d'étalonnage en temps. La portion *ab* de la courbe (de même que *e* — *f*) est due au temps de transit des ions entre la grille et le collecteur (distance, 250 cm). De *b* à *c* l'accumulation des électrons diminue sensiblement la charge d'espace et le faisceau se concentre rapidement. De *c* à *d*, la neutralisation est ralentie par la recombinaison ainsi que nous avons vu plus haut et en *d* la charge d'espace étant neutralisée, l'intensité reçue reste constante (1). Il en est ainsi jusqu'en *f* où le potentiel de la grille étant nul (ou légèrement positif pour balayer les électrons avant le cycle suivant) le faisceau diverge à nouveau. Les photographies de la figure 3 montrent immédiatement l'existence d'un temps de neutralisation. Dans la partie (*b*), l'échelle des temps est modifiée (une portion du signal de durée 150 μs apparaît sur l'oscillographe) et le temps de transit est nettement visible. Nous avons défini comme temps de neutralisation le temps τ déterminé par l'intersection *h* de la partie rectiligne *bc* (*fig.* 2) avec *df*. En première approximation, nous pouvons considérer que τ serait le temps nécessaire à la neutralisation de la charge d'espace si la recombinaison n'intervenait pas. Pour que ceci soit le cas, il est nécessaire cependant que la largeur de la fente du diaphragme D ne soit pas supérieure à la largeur du faisceau le plus concentré; nous nous sommes efforcés de maintenir cette condition. Dans les expériences dont nous présentons les résultats plus loin, nous nous sommes plus orientés vers la détermination approximative de τ et attachés à rechercher les variations relatives de ce temps avec les conditions expérimentales qu'à obtenir des indications absolues.

Résultats. — Les valeurs de τ obtenues d'après la méthode indiquée ci-dessus sont portées sur les figures 4 et 5 ainsi que 9 à 12 en fonction de différents facteurs.

Chacun des points de ces courbes a été obtenu par la mesure de 2 à 4 oscillogrammes.

Dans la première série de mesures le faisceau était constitué d'ions argon et le gaz introduit dans le compartiment R également de l'argon.

Dans la deuxième série d'expériences, le faisceau était constitué d'ions Mg^+ et différents gaz (N_2, O_2, H_2, A) introduits dans le compartiment R. Dans l'un et l'autre cas le faisceau comprenait également 6 à 8 pour 100 de particules doublement ionisées, et pour les ions Mg^+ l'efficacité de la neutralisation a été suivie par l'observation de la raie relative à l'isotope de masse 24 (abondance relative 77 pour 100).

(1) La courbure de la partie *cd* de la figure 2 est également, et pour une part non négligeable, due au fait que la densité ionique n'est pas constante quand on passe du centre à l'extérieur du faisceau.

Intensité (*fig.* 4). — Dans la limite des erreurs

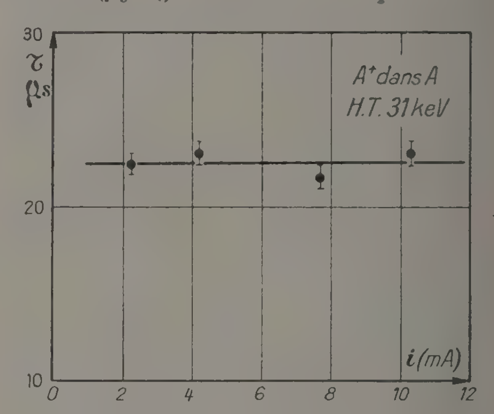


Fig. 4. — Valeurs de τ pour diverses intensités du courant d'ions.

expérimentales, τ est indépendant de l'intensité du courant d'ions. Ceci ne peut être le cas que si la quantité m_+ de la relation (1) est faible devant $\frac{I}{v}$, ce que les résultats expérimentaux semblent indiquer.

Vitesse (*fig.* 5). — Nous avons représenté sur

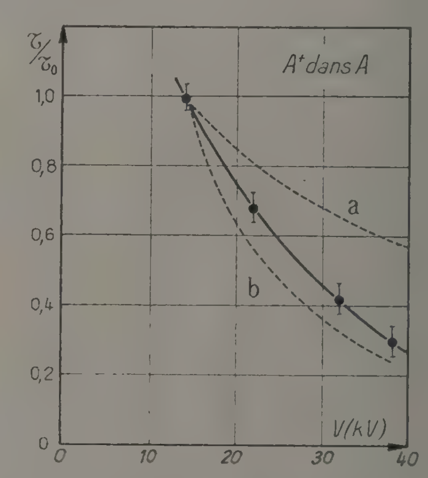


Fig. 5. — Variation du temps de neutralisation en fonction de l'énergie des ions.

cette figure en plus des valeurs expérimentales deux courbes (*a*) et (*b*) correspondant à une variation de τ en $V^{-\frac{1}{2}}$ ou $V^{-\frac{3}{2}}$ (*V*, tension d'accélération des ions).

Si σ_b dans la relation (2) était indépendant de *V*, τ devrait ne dépendre que de *v* et décroître suivant (*a*). Cependant, les expériences de Sherwin [10] indiquent

une dépendance de σ en fonction de l'énergie des ions. Dans la majorité des cas étudiés cette variation est de la forme $\sigma = \sigma_0 + aV$ (de 6 à 24 kV), une valeur de a correspondant à chaque système ion-gaz. La courbe (*b*) que nous avons tracée correspondrait au cas extrême $\sigma_0 = 0$.

Nous voyons que la diminution observée du temps de neutralisation avec l'accroissement de l'énergie des ions est donc tout à fait compatible avec les prévisions tirées de la relation (2).

Pression. — Pour permettre la mesure de τ dans un grand domaine de pressions sans réduire considérablement le libre parcours moyen des ions, nous avons limité au compartiment R de la figure 1 la zone de pression élevée ([2]). Les gaz sont introduits directement en R et leur évacuation se fait par l'intermédiaire du canal C dont la section est juste suffisante pour ne pas intercepter le faisceau d'ions. En l'absence du faisceau la pression (p_1) est mesurée par la jauge à ionisation J_1 dépourvue de son enveloppe de verre et introduite directement en R. Une deuxième jauge J_2 donne les indications relatives au reste de l'installation (p_2). Les jauges J_1 et J_2 ont été étalonnées au préalable, pour les différents gaz utilisés, par comparaison avec une jauge de Mc Leod. Seule J_2 est utilisée lors du passage du faisceau. Un rapport $\frac{p_1}{p_2}$ voisin de 5 a pu être obtenu par ce dispositif. Les résultats indiqués par les figures 6 et 9 à 12 montrent que le temps de neutralisation diminue effectivement lorsque la pression en R augmente, mais qu'il varie moins rapidement que p^{-1} comme le voudrait la relation (2).

Cette différence peut être attribuée en partie au fait que la zone de pression élevée est limitée à R et que le rapport $\frac{p_1}{p_2}$ n'est pas constant quand p_1 augmente.

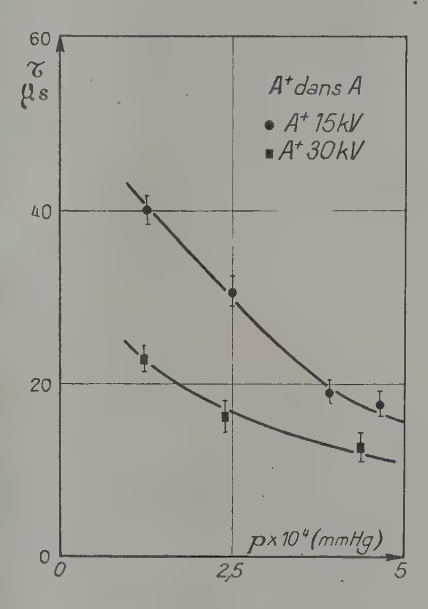


Fig. 6. — Variation de τ en fonction de la pression d'argon.

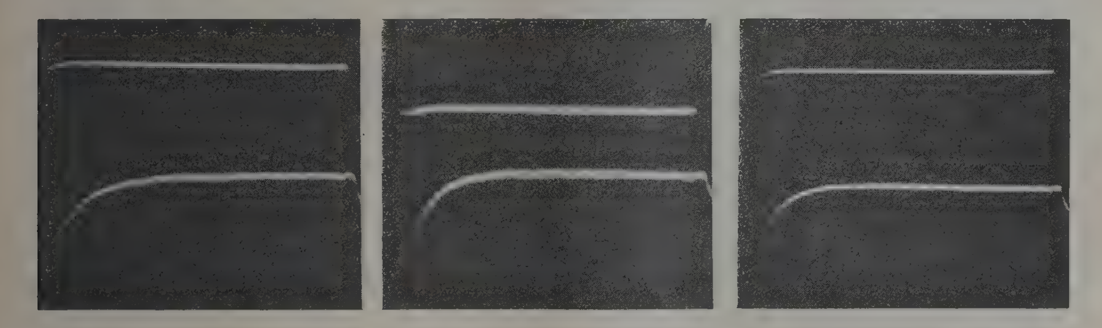


Fig. 7. — Influence de la vitesse des ions sur la forme des oscillogrammes : A^+ dans A; (*a*) 14 kV; (*b*) 32 kV; (*c*) 38 kV.

Discussion. — *Valeur absolue de* τ. — D'après la relation (2) et pour des conditions expérimentales correspondant à l'une de nos mesures : $p = 2{,}5.10^{-4}$ mm Hg; ions : A^+; énergie : 15 keV; gaz : argon. On obtient :

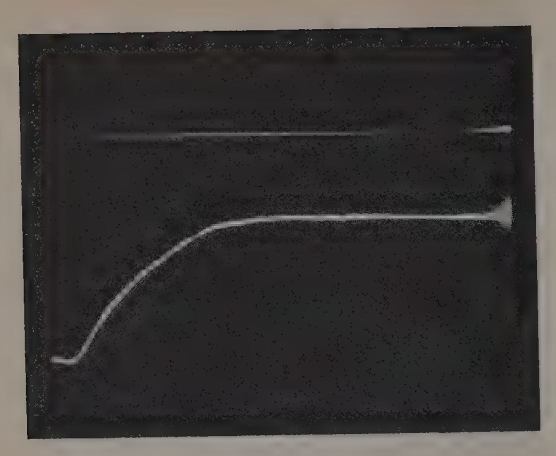
$$\tau = \frac{45.10^{-16}}{\sigma_b}\,\mu s \qquad (\sigma_b : \mathrm{cm}^2).$$

La valeur expérimentale correspondante (*fig.* 6) est 30 μs, ce qui implique

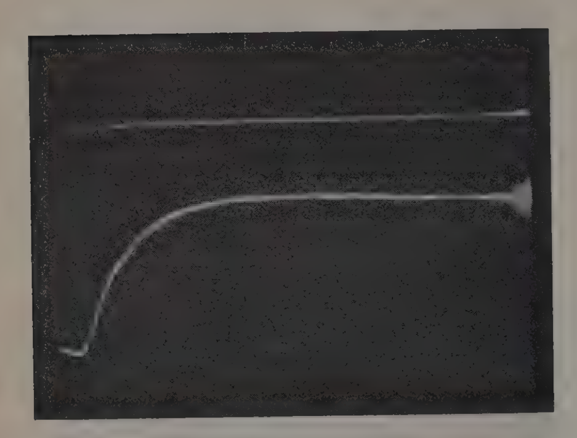
$$\sigma_b = 1{,}5.10^{-16}\ \mathrm{cm}^2.$$

([2]) Cette approximation est en grande partie justifiée par le fait que le faisceau a une ouverture angulaire voisine de 5° (indépendamment de l'effet de la charge d'espace). C'est donc essentiellement dans les premiers centimètres de parcours que la répulsion due à la charge d'espace joue un rôle important.

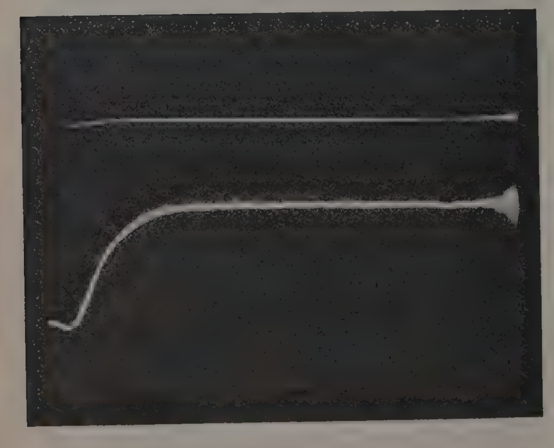
S'il n'est pas possible de vérifier l'exactitude de cette valeur à cause du manque de données sur σ_b dans ce domaine d'énergie, elle n'en reste pas moins d'un ordre de grandeur satisfaisant : les valeurs



(a) 3.10⁻⁵ mm Hg;



(b) 3.10⁻⁴ mm Hg;



(c) 5.10⁻⁴ mm Hg.

Fig. 8. — Influence de la pression : Mg^+ dans A, 15 kV;

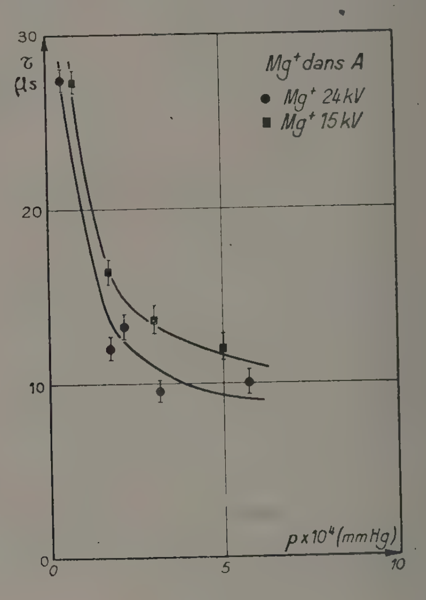


Fig. 9.

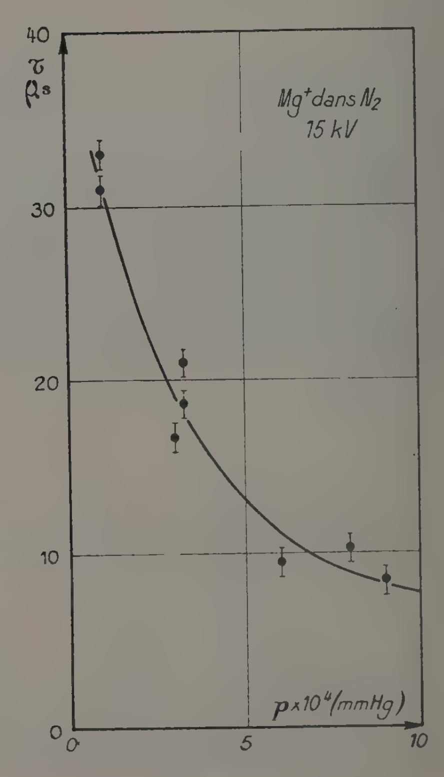


Fig. 10.

connues (pour des particules de 15 keV une fois ionisées) sont comprises entre 0,3 et $1,25.10^{-16}$ cm² pour des systèmes hétérogènes. Or, dans le cas de

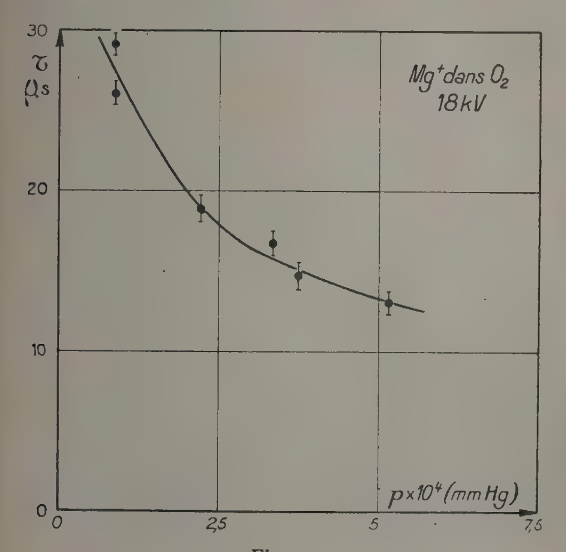


Fig. 11.

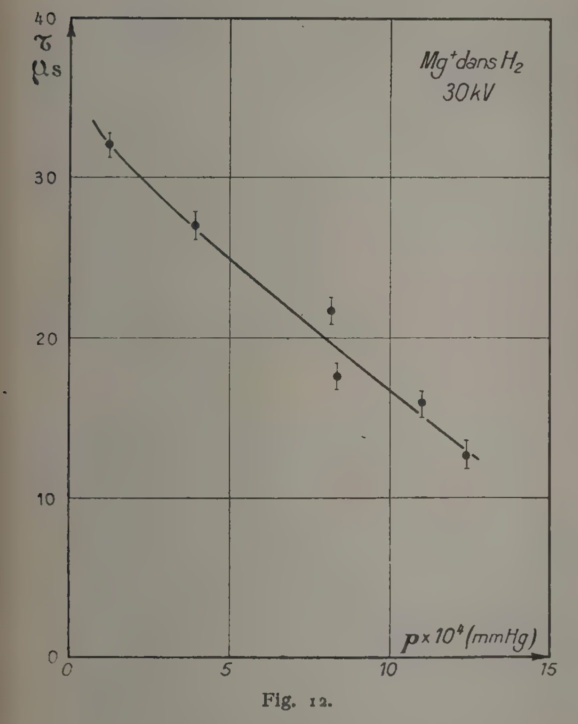
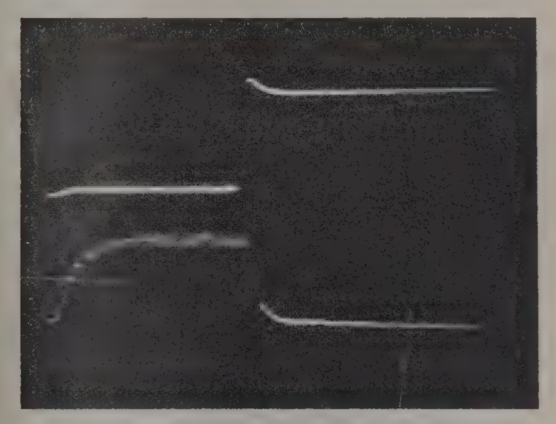


Fig. 12.

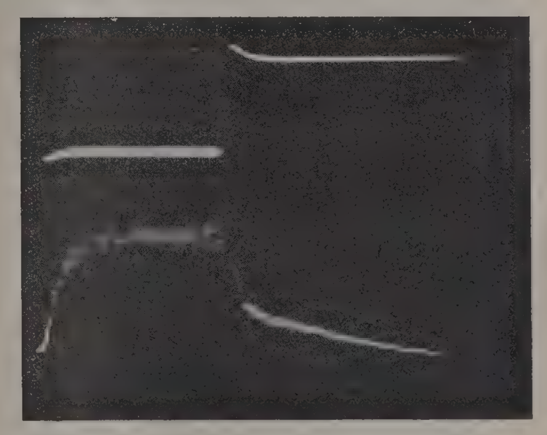
systèmes homogènes (ion dans gaz du même élément) ces valeurs sont nettement plus grandes [11]. D'autre part, en se basant sur les considérations théoriques de Massey et Burhop [12], nous pourrions nous trouver ici au voisinage du maximum de la fonction $\sigma = f(V)$.

L'accord est du même ordre avec les ions Mg^+; ainsi pour Mg^+ dans H_2 à 30 keV et $p = 4.10^{-4}$ mm Hg, les valeurs expérimentales et calculées coïncident pour

$$\sigma_b = 0,6.10^{-16} \text{ cm}^2.$$



a. Mg dans N_2, $p = 3.10^{-5}$ mm Hg;



b. Mg^+ dans O_2, $p = 3.10^{-4}$ mm Hg.

Fig. 13. — Oscillogramme dénotant la présence d'ions négatifs dans le faisceau.

Temps total de neutralisation. — Le temps τ ainsi que nous l'avons mentionné plus haut, ne tient pas compte des phénomènes de recombinaison ni d'autres pertes possibles des électrons de neutralisation.

En réalité, la charge d'espace du faisceau n'est neutralisée totalement qu'après un temps T correspondant au point d de la figure 2. Le rapport $\frac{T}{\tau}$ mesuré pour les différents ensembles ion-gaz varie de 2 à 4 suivant les conditions, mais l'imprécision

sur la position du point d ne permet que des mesures très approximatives de T.

Ions négatifs. — La présence des ions négatifs qui devrait se manifester par un accroissement du temps nécessaire au retour du faisceau à l'état de charge d'espace non compensée apparaît dans la figure 13 b (Mg^+ dans O_2, $p = 3,3 . 10^{-4}$ mm Hg).

En se référant à la figure 2 on voit que la partie fg de l'oscillogramme se subdivise ici en deux dont la première correspond à l'élimination rapide des électrons et la seconde à celle beaucoup plus lente des ions négatifs. Le rapport des projections de ces deux parties sur la verticale de f peut servir à estimer dans le cas de l'oxygène l'importance relative des électrons et des ions négatifs dans la neutralisation de charge d'espace du faisceau.

Conclusions. — Le résultat des mesures précédentes a permis de mettre en évidence et de mesurer le temps minimum nécessaire à la neutralisation de la charge d'espace dans un faisceau d'ions positifs. Les variations de ce temps en fonction des différents paramètres (intensité, H. T., pression, etc.) confirment que les électrons accumulés dans le faisceau sont produits par l'ionisation du gaz résiduel par les ions positifs accélérés, la présence d'un champ magnétique axial ou transversal n'étant pas nécessaire. Cette méthode de neutralisation ne nécessite aucun dispositif auxiliaire de production d'électrons et elle est applicable à une très grande variété de gaz et d'ions. Une pression résiduelle élevée ne constitue pas une condition indispensable. Si l'espace traversé par un faisceau d'ions continu est rigoureusement équipotentiel, la pression résiduelle peut être aussi basse que l'on veut, car les molécules ionisées sont expulsées du faisceau, se neutralisent sur les parois et peuvent à nouveau donner lieu à un choc ionisant.

Par contre, la nécessité d'employer plusieurs lentilles électrostatiques impose une limite supérieure relativement faible à la densité des faisceaux d'ions parallèles à moins qu'il ne soit possible dans certains cas particuliers de limiter étroitement par des grilles les régions à gradient de potentiel élevé.

Enfin, si par suite d'une perturbation quelconque des fluctuations importantes d'intensité se produisent avec une fréquence élevée dans un faisceau d'ions (oscillations du plasma de l'arc dans la source par exemple) le taux de production des électrons à pression résiduelle très faible peut conduire à un temps de neutralisation supérieur à la période T' des fluctuations. Dans ce cas la pression [ou tout autre paramètre de (2)] devra être augmentée de telle sorte que l'on obtienne $T < T'$.

Il est nécessaire de tenir compte de ces considérations dans le cas de faisceaux intenses pulsés ou modulés. Elles expliquent notamment l'échec aux densités de courant élevés de certains types de séparateurs d'isotopes à temps de vol [14] dans lesquels la période de modulation est faible par rapport à T.

Remerciements. — Nos remerciements sont dus à MM. Chaminade et Fiehrer qui ont réalisé et mis au point l'appareillage électronique nécessaire à ce travail. Cet appareillage avait été initialement conçu pour permettre de pulser le courant de décharge dans la source d'ions, et, par ce moyen, le faisceau. Les expériences préliminaires effectuées par M. Sarrouy, que nous remercions ici, ont montré que cette méthode n'était pas utilisable à cause des perturbations apportées à la tension d'accélération des ions par le passage du faisceau.

Manuscrit reçu le 19 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Bell et al. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1953, **28**, 5, 24.
Cette publication est la première à notre connaissance qui précise les valeurs des courants d'ions obtenus dans les séparateurs électromagnétiques aux U.S.A. Tous renseignements sur ces appareils ayant été considérés comme « secrets » jusqu'ici.
Keim C. P. — Electromagnetic separation of stable isotopes. *Ann. Rev. nuclear Sc.*, 1952, p. 263.
[2] Allen W. D. — *Nature*, 1951, n° 4272, 451.
Dawton R. — Communication verbale.
[3] Bernas R. et Sarrouy J. L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1092.
[4] Smith et Hartman. — *J. Appl. Phys.*, 1940, **11**, 220.
[5] Smith, Parkins et Forrester. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 989.
[6] Pierce J. R. — *J. Appl. Phys.*, 1940, **11**, 548.
Buneman O. et al. — M.D.D.C. 517, U.S.A.E.C., Oak-Ridge.
[7] Field, Spangenberg et Helm. — *Electr. Communication*, U.S.A., 1947, **24**, 1, 108.
[8] Biondi M. A. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1078.
[9] Bernas R. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 34.
[10] Sherwin C. L. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 814.
[11] Massey et Burhop. — Electronic and ionic impact phenomena. Clarendon Press, Oxford, 1952, p. 532.
[12] Massey et Burhop. — Id., p. 441 et 514.
[13] Massey et Burhop. — Id., p. 631 et 648.
[14] Wilson R. R. — A.E.C.D. 3373, U.S.A.E.C., Oak-Ridge.

SOLUTION DES ÉQUATIONS DE MAXWELL ET DES ÉQUATIONS DE DIRAC POUR DES CONDITIONS INITIALES DONNÉES.

Par ÉMILE DURAND,

Faculté des Sciences de Toulouse,
Physique théorique.

Sommaire. — On part d'identités très condensées faisant intervenir l'opérateur du second ordre des équations d'ondes et l'on décompose cet opérateur en un produit de deux opérateurs du premier ordre; de cette manière les potentiels des fonctions d'ondes s'introduisent naturellement.

L'avantage de ces identités sur les méthodes qui utilisent l'intégrale de Fourier est que le résultat s'exprime immédiatement à l'aide des fonctions données; elles donnent aussi bien la solution du problème de Cauchy pour les équations d'ondes du second ordre que la solution des systèmes d'équations aux dérivées partielles du premier ordre pour des conditions données au temps $t = 0$.

Ces identités sont tout à fait analogues à celles données par l'auteur [1] dans d'autres publications pour résoudre le problème de Kirchhoff.

A. Équations de Maxwell.

L'identité fondamentale concernant l'opérateur des ondes non amorties. — Elle s'écrit :

$$\begin{aligned} 4\pi\,\psi(x_u, vt) &= \{ v^{-2}\,\partial_t\,\partial_t - \partial_u\,\partial^u \} \\ &\quad \times \left\{ \iint \mathrm{d}\Omega \int_0^{vt} \psi(x_u + r n_u,\, vt - r)\, r\, dr \right\}, \qquad (1) \\ &= \{ v^{-2}\,\partial_t\,\partial_t - \partial_u\,\partial^u \} \\ &\quad \times \left\{ \iiint_{r \leq vt} r^{-1}\,\psi(x'_u,\, vt - r)\, \mathrm{d}x'_1\, \mathrm{d}x'_2\, \mathrm{d}x'_3 \right\}, \qquad (2) \end{aligned}$$

avec

$$\mathrm{d}\Omega = r^2 \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\varphi, \qquad 0 < \theta < \pi, \qquad 0 < \varphi < 2\pi;$$

la fonction ψ dépend des trois variables d'espace x_u ($u = 1, 2, 3$) et du temps t; v est une constante; $\partial_u \partial^u$ avec une somme sur l'indice muet u, est le laplacien;

$$n_u = n_1,\, n_2,\, n_3, \qquad n_1 = \sin\theta \cos\varphi,$$
$$n_2 = \sin\theta \sin\varphi, \qquad n_3 = \cos\theta.$$

L'intégrale triple de la deuxième expression est étendue au volume de la sphère de centre x_u et de rayon vt; on a posé

$$x'_u = x_u + r n_u \qquad \text{et} \qquad r^2 = (x'_u - x_u)(x'^u - x^u)$$

dans cette intégrale, alors que r est une variable d'intégration dans la première expression; ∂_t est le symbole de dérivation partielle par rapport au temps.

Pour démontrer l'identité (1) on dérive sous le signe somme et par rapport à la limite vt; on obtient

$$\begin{aligned} 4\pi\,\psi(x_u, vt) = \iint \mathrm{d}\Omega \int_0^{vt} &\{ v^{-2}\,\partial_t\,\partial_t - \partial_u\,\partial^u \} \\ &\times \psi(x_u + r n_u,\, vt - r)\, r\, \mathrm{d}r \\ &+ \partial_t \left\{ t \iint \psi\,(x_u + vt\, n_u,\, 0)\, \mathrm{d}\Omega \right\} \\ &+ \left\{ t \iint \psi_t(x_u + vt\, n_u,\, 0)\, \mathrm{d}\Omega \right\}. \qquad (3) \end{aligned}$$

On notera en passant que l'identité (3) donne la formule de Poisson quand ψ obéit à l'équation

$$\{ v^{-2}\,\partial_t \partial_t - \partial_u \partial^u \}\, \psi = f(x_u, vt);$$

elle donne alors $\psi\,(x_u, vt)$ quand on connaît $\psi\,(x_u, 0)$ et $\psi_t\,(x_u, 0)$ ainsi que les sources $f\,(x_u, vt)$ pour $t > 0$.

Pour vérifier que le second membre de (3) est identique au premier, nous commencerons par écrire autrement le laplacien $\partial_u \partial^u$. En désignant par ∂'_u les dérivées par rapport aux variables x'_u, on a

$$\begin{aligned} &\iint \mathrm{d}\Omega \int_0^{vt} \partial_u \partial^u\, \psi(x_u + r n_u,\, vt - r)\, r\, \mathrm{d}r \\ &\qquad = \iiint_{r \leq vt} [\partial'_u \partial'^u\, \psi(x'_u, vt)]\, r^{-1}\, \mathrm{d}v', \qquad (4) \end{aligned}$$

les crochets dans cette dernière intégrale signifient qu'il faut prendre la fonction au temps $\tau = t - v^{-1} r$, c'est-à-dire que, par exemple,

$$[F(x'_u, v\tau)] = F(x'_u, vt - r),$$

on a écrit simplement dv' pour $dx'_1\, dx'_2\, dx'_3$. On vérifiera que pour ces grandeurs entre crochets et à cause de $\partial_u = -\,\partial'_u$ pour les fonctions de r, on a

$$\begin{aligned} &r^{-1} [\partial'_u \partial'^u \psi] \\ &\quad = [\psi]\, \partial_u \partial^u (r^{-1}) + r^{-1} [v^{-2}\, \partial_t \partial_t \psi] \\ &\qquad + \partial'_u \{ r^{-1} [\partial'^u \psi] - [\psi]\, \partial'^u r^{-1} + r^{-1}\, \partial'^u r . [v^{-1}\, \partial_t \psi] \}. \qquad (5) \end{aligned}$$

Après avoir intégré (5) dans tout le volume de la sphère de rayon vt et avoir transformé en intégrale de surface le dernier terme en ∂'^u on obtient, en introduisant la dérivée normale $\dfrac{\partial}{\partial n} = n'_u\, \partial'^u$

$$\begin{aligned} &\iiint_{r \leq vt} [\partial'_u \partial'^u \psi]\, r^{-1}\, \mathrm{d}v' \\ &= \iiint_{r \leq vt} \{ [\psi]\, \partial_u \partial^u r^{-1} + [v^{-2}\, \partial_t \partial_t \psi]\, r^{-1} \}\, \mathrm{d}v' \\ &\quad + \iint_{r = vt} \left\{ r^{-1} \left[\frac{\partial \psi}{\partial n} \right] - [\psi]\, \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{1}{r}\, \frac{\partial r}{\partial n}\, [v^{-1}\, \partial_t \psi] \right\} \mathrm{d}s'. \qquad (6) \end{aligned}$$

[1] *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1337 et 1407; 1953, **257**, 647.

Si l'on tient compte de

$$\left[\frac{\partial\psi}{\partial n}\right]_{r=vt} = v^{-1}\,\partial_t\,\psi(x_u + vt\,n_u,\,0), \qquad \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{1}{r}\right) = -\frac{1}{r^2}; \quad (7)$$

$$ds' = r^2\,d\Omega = v^2 t^2\,d\Omega, \qquad \frac{\partial r}{\partial n} = 1; \quad (8)$$

on voit que (6) peut s'écrire

$$\begin{aligned}
&\iiint_{r\leq vt} [\partial'_u \partial'^u \psi]\, r^{-1}\, dv' \\
&= \iiint_{r\leq vt} \{[\psi]\partial_u\partial^u(r^{-1}) + [v^{-2}\,\partial_t\partial_t\psi]\,r^{-1}\}\, dv' \\
&+ \partial_t \left\{ t \iint \psi\,(x_u + vt\,n_u,\,0)\,d\Omega \right\} \\
&+ \left\{ t \iint \psi_t(x_u + vt\,n_u,\,0)\,d\Omega \right\}. \quad (9)
\end{aligned}$$

En portant cette expression (9) de (4) dans l'équation (3), il reste

$$\begin{aligned}
4\pi\,\psi(x_u,\,vt) &= -\iiint_{r\leq vt} [\psi]\,\partial_u\partial^u r^{-1}\,dv' \\
&= -\psi(x_u,\,vt)\iiint_{r\leq vt} \partial_u\partial^u r^{-1}\,dv' = 4\pi\,\psi(x_u,\,vt) \quad (10)
\end{aligned}$$

et l'identité (1) est bien ainsi vérifiée.

Solution des équations de Maxwell pour des conditions initiales données au temps $t = 0$. — On part de l'identité (1) appliquée à chacune des composantes d'un vecteur $\vec{\mathfrak{A}}\,(x_u,\,vt)$; pour simplifier l'écriture nous poserons

$$\left.\begin{aligned}
[\vec{\mathfrak{A}}] &= [\vec{\mathfrak{A}}(x'_u,\,v\tau)] = \vec{\mathfrak{A}}(x'_u,\,vt - r), \\
\vec{\mathfrak{A}}_m &= \frac{1}{4\pi}\iint \vec{\mathfrak{A}}(x_u + r\,n_u,\,v\tau)\,d\Omega, \\
\vec{\mathfrak{A}}_{m,0} &= \frac{1}{4\pi}\iint \vec{\mathfrak{A}}(x_u + r\,n_u,\,0)\,d\Omega.
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

L'indice m indique la moyenne de $\vec{\mathfrak{A}}$ prise sur toutes les directions θ, φ; les crochets sont toujours les fonctions prises au temps $\tau = t - v^{-1}r$; avec ces notations l'identité s'écrit :

$$\vec{\mathfrak{A}}(x_u,\,vt) = \{v^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u\}\left\{\int_0^{vt} \vec{\mathfrak{A}}_m\,r\,dr\right\}, \quad (12)$$

$$= \{v^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u\}\left\{\frac{1}{4\pi}\iiint_{r\leq vt} [\vec{\mathfrak{A}}]\,r^{-1}\,dv'\right\}. \quad (13)$$

Entre opérateurs on a la relation

$$-\partial_u\partial^u = -\overrightarrow{\text{grad}}\,\text{div} + \overrightarrow{\text{rot}}\,\overrightarrow{\text{rot}}$$

et en dérivant l'intégrale (12) sous le signe somme ou par rapport aux limites, on obtient

$$\begin{aligned}
4\pi\vec{\mathfrak{A}} &= \overrightarrow{\text{rot}}\iiint_{r\leq vt} [\overrightarrow{\text{rot}}'\vec{\mathfrak{A}}]\,r^{-1}\,dv' \\
&- \overrightarrow{\text{grad}}\iiint_{r\leq vt} [\text{div}'\vec{\mathfrak{A}}]\,r^{-1}\,dv' \\
&+ v^{-1}\,\partial_t\left\{4\pi vt\,\vec{\mathfrak{A}}_{m,0} + \iiint [v^{-1}\,\partial_\tau\vec{\mathfrak{A}}]\,r^{-1}\,dv'\right\}. \quad (14)
\end{aligned}$$

Les symboles primés $\overrightarrow{\text{rot}}'$ et div′ concernent les dérivations par rapport aux x'_u. De même, en appliquant l'opérateur $\overrightarrow{\text{rot}}\,v^{-1}\,\partial_t$ à l'intégrale de (12) écrite avec un autre vecteur $\vec{\mathcal{B}}\,(x_u,\,vt)$, on obtient l'identité

$$\begin{aligned}
&-v^{-1}\,\partial_t\iiint_{r\leq vt} [\overrightarrow{\text{rot}}'\vec{\mathcal{B}}]\,r^{-1}\,dv' + \overrightarrow{\text{rot}}\{4\pi vt\,\vec{\mathcal{B}}_{m,0}\} \\
&\qquad + \overrightarrow{\text{rot}}\iiint_{r\leq vt} [v^{-1}\,\partial_\tau\vec{\mathcal{B}}]\,r^{-1}\,dv' = 0. \quad (15)
\end{aligned}$$

En additionnant les identités (14) et (15), on obtient l'identité

$$\begin{aligned}
&4\pi\,\vec{\mathfrak{A}}(x_u,\,vt) \\
&= \overrightarrow{\text{rot}}\left\{4\pi vt\,\vec{\mathcal{B}}_{m,0} + \iiint_{r\leq vt} [\text{rot}'\vec{\mathfrak{A}} + v^{-1}\,\partial_\tau\vec{\mathcal{B}}]\,r^{-1}\,dv'\right\} \\
&- \overrightarrow{\text{grad}}\left\{\iiint_{r\leq vt} [\text{div}'\vec{\mathfrak{A}}]\,r^{-1}\,dv'\right\} \\
&+ v^{-1}\,\partial_t\left\{4\pi vt\,\vec{\mathfrak{A}}_{m,0}\right. \\
&\qquad \left. + \iiint_{r\leq vt} [v^{-1}\,\partial_\tau\vec{\mathfrak{A}} - \overrightarrow{\text{rot}}'\vec{\mathcal{B}}]\,r^{-1}\,dv'\right\}. \quad (16)
\end{aligned}$$

Cette identité (16) conduit directement à la solution que nous cherchons; quand ε et μ sont des constantes, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\left.\begin{aligned}
&\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{E} + Z v^{-1}\,\partial_t\vec{H} = 0, \qquad \text{div}\,\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon}, \\
&\text{rot}\,\vec{H} - Z^{-1}v^{-1}\,\partial_t\vec{E} = \vec{i}, \qquad \text{div}\,\vec{H} = 0,
\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

avec

$$Z = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}.$$

Dans (16) remplaçons $\vec{\mathfrak{A}}$ par $\vec{E}$ et $\vec{\mathcal{B}}$ par $\overrightarrow{ZH}$; il vient, en tenant compte de (17)

$$\begin{aligned}
&4\pi\vec{E}(x_u,\,vt) \\
&= \overrightarrow{\text{rot}}\{4\pi vt\,Z\vec{H}_{m,0}\} - \overrightarrow{\text{grad}}\iiint_{r\leq vt} \frac{[\rho]}{\varepsilon}\,\frac{dv'}{r} \\
&+ v^{-1}\,\partial_t\left\{-Z\iiint_{r\leq vt} [\vec{i}]\,r^{-1}\,dv' + 4\pi vt\,\vec{E}_{m,0}\right\}. \quad (18)
\end{aligned}$$

Toujours en tenant compte de (17) remplaçons dans (16) $\vec{\mathfrak{A}}$ par $\vec{H}$ et $\vec{\mathcal{B}}$ par $-Z^{-1}\,\vec{E}$; on obtient

$$\begin{aligned}
4\pi\vec{H}(x_u,\,vt) &= \overrightarrow{\text{rot}}\left\{\iiint_{r\leq vt} [\vec{i}]\,r^{-1}\,dv' - 4\pi vt\,Z^{-1}\vec{E}_{m,0}\right\} \\
&+ v^{-1}\,\partial_t\{4\pi vt\,\vec{H}_{m,0}\}. \quad (19)
\end{aligned}$$

Ces formules (18) et (19) donnent les valeurs $\vec{H}\,(x_u,\,vt)$ et $\vec{E}\,(x_u,\,vt)$ des champs quand on connaît leurs

valeurs dans tout l'espace $\vec{H}(x, o)$ et $\vec{E}(x, o)$ pour $t = o$, et quand on donne les charges et les courants pour $t > o$.

On peut écrire $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sous la forme

$$\left.\begin{aligned} \vec{E} &= \varepsilon^{-1} \,\overrightarrow{\mathrm{rot}}\, \vec{A}' - \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, V - \partial_t \vec{A}, \\ \vec{H} &= \mu^{-1} \,\mathrm{rot}\, \vec{A} - \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, V' + \partial_t \vec{A}', \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

à condition de poser, avec $v^{-1} = \sqrt{\varepsilon\mu}$.

$$\left.\begin{aligned} V &= \frac{1}{4\pi\varepsilon} \iiint_{r \leq vt} [\rho] r^{-1}\, dv', \qquad V' = o, \\ \vec{A} &= -t\vec{E}_{m,0} + \frac{\mu}{4\pi} \iiint_{r \leq vt} [\vec{i}] r^{-1}\, dv', \\ \vec{A}' &= \quad t\vec{H}_{m,0}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Ces grandeurs $\vec{A}$, V, $\vec{A}'$, V' sont les potentiels et les antipotentiels classiques.

Cas où les conditions initiales ne dépendent pas de l'une des coordonnées d'espace, par exemple z. — Il nous faut d'abord établir une identité analogue à (1) pour une fonction de deux variables d'espace et du temps. Pour cela nous partirons de (2), où ψ ne dépend pas de z, l'intégrale étant étendue au volume de la sphère de centre (x, y, o) et de rayon vt, d'où

$$4\pi\psi(x, y, vt) = \{ v^{-2}\partial_t\partial_t - \partial_x\partial_x - \partial_y\partial_y \} \times \iiint_{r \leq vt} \psi(\xi, \eta, vt - r) r^{-1}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \tag{22}$$

On effectue un changement de variable sur ζ défini par

$$\begin{aligned} \tau = t - v^{-1} r &= t - v^{-1}\sqrt{\zeta^2 + (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2} \\ &= t - v^{-1}\sqrt{\zeta^2 + \rho^2}, \end{aligned} \tag{23}$$

on en déduit

$$\zeta = \pm\sqrt{v^2(t - \tau)^2 - \rho^2} = \pm\gamma \tag{24}$$

$+$, demi-sphère supérieure;
$-$, demi-sphère inférieure;

et

$$\frac{d\zeta}{r} = -\frac{v\, d\tau}{\gamma}. \tag{25}$$

La transformation (23) fait correspondre à l'intérieur de chaque demi-sphère de rayon vt, l'intérieur du volume limité par le cône $\rho^2 = v^2(t - \tau)^2$ et le plan $\tau = o$ (*fig.* 1). L'identité (22) prend alors la forme

$$\psi(x, y, vt) = \{ v^{-2}\partial_t\partial_t - \partial_x\partial_x - \partial_y\partial_y \} \times \left\{ \frac{v}{2\pi} \iiint_{(\text{cone})} \psi(\xi, \eta, v\tau).\gamma^{-1}\, d\xi\, d\eta\, d\tau \right\}. \tag{26}$$

On peut l'appliquer à chacune des composantes d'un vecteur $\vec{\mathfrak{A}}$ et poser

$$\left.\begin{aligned} \xi = x + \rho\cos\varphi, \qquad \eta = y + \rho\sin\varphi, \\ \gamma = \sqrt{v^2(t - \tau)^2 - \rho^2}; \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

$$\vec{\mathfrak{A}}_m = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \vec{\mathfrak{A}}(x + \rho\cos\varphi, y + \rho\sin\varphi, v\tau)\, d\varphi; \tag{28}$$

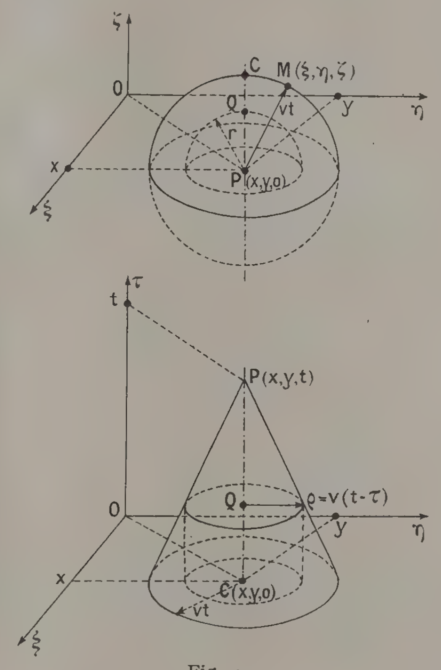


Fig. 1.

l'indice m indique la moyenne calculée pour toutes les valeurs de φ; l'identité (26) devient alors

$$\vec{\mathfrak{A}}(x, y, vt) = \{ v^{-2}\partial_t\partial_t - \partial_x\partial_x - \partial_y\partial_y \} \times \left\{ \int_0^t v\, d\tau \int_0^{v(t-\tau)} \vec{\mathfrak{A}}_m \gamma^{-1} \rho\, d\rho \right\}. \tag{29}$$

Pour simplifier l'écriture des relations qui vont suivre on définira les grandeurs suivantes avec un indice zéro

$$\left.\begin{aligned} \vec{\mathfrak{A}}_{m.0} &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \vec{\mathfrak{A}}(x + vt\cos\varphi, y + vt\sin\varphi, o)\, d\varphi, \\ \gamma_0 &= \sqrt{v^2 t^2 - \rho^2}. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

En raisonnant sur cette identité (29) comme sur l'identité (12)-(13), on est conduit à l'identité suivante qui correspond à l'identité (16), où $\vec{\mathfrak{A}}$ et $\vec{\mathfrak{B}}$

sont deux vecteurs quelconques

$$\begin{aligned}\vec{\mathfrak{A}}(x, y, vt) &= \overrightarrow{\mathrm{rot}} \left\{ \frac{v}{2\pi} \iiint_{(\text{cone})} \left\{ \overrightarrow{\mathrm{rot}}' \vec{\mathfrak{A}} + v^{-1} \partial_\tau \vec{\mathfrak{B}} \right\} \frac{\mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\eta\, \mathrm{d}\tau}{\gamma} \right.\\ &\qquad \left. + \int_0^{vt} \vec{\mathfrak{B}}_{m,0} \gamma_0^{-1} \rho\, \mathrm{d}\rho \right\}\\ &\quad - \overrightarrow{\mathrm{grad}} \left\{ \frac{v}{2\pi} \iiint_{(\text{cone})} \left\{ \mathrm{div}' \vec{\mathfrak{A}} \right\} \gamma^{-1}\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\eta\, \mathrm{d}\tau \right\}\\ &\quad + v^{-1} \partial_t \left\{ \frac{v}{2\pi} \iiint_{(\text{cone})} \left\{ v^{-1} \partial_\tau \vec{\mathfrak{A}} - \overrightarrow{\mathrm{rot}}' \vec{\mathfrak{B}} \right\} \gamma^{-1}\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\eta\, \mathrm{d}\tau \right.\\ &\qquad \left. + \int_0^{vt} \vec{\mathfrak{A}}_{m,0} \gamma_0^{-1} \rho\, \mathrm{d}\rho \right\}. \qquad (31)\end{aligned}$$

Les $\overrightarrow{\mathrm{rot}}'$ et $\overrightarrow{\mathrm{grad}}'$ concernent les dérivations par rapport aux variables ξ et η. En opérant sur cette identité (31) comme sur l'identité (16) on est conduit à (20), avec l'expression suivante pour les potentiels :

$$\left.\begin{aligned} V &= \frac{v}{2\pi\varepsilon} \iiint_{(\text{cone})} \rho(\xi, \eta, \tau) \gamma^{-1}\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\eta\, \mathrm{d}\tau, \qquad V' = 0,\\ \vec{A} &= -\frac{1}{v} \int_0^{vt} \vec{E}_{m,0} \gamma_0^{-1} \rho\, \mathrm{d}\rho\\ &\quad + \frac{\mu v}{2\pi} \iiint_{(\text{cone})} \vec{i} \gamma^{-1}\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\eta\, \mathrm{d}\tau,\\ \vec{A}' &= -\frac{1}{v} \int_0^{vt} \vec{H}_{m,0} \gamma_0^{-1} \rho\, \mathrm{d}\rho. \end{aligned}\right\} \qquad (32)$$

Cas où les conditions initiales ne dépendent pas de deux des variables d'espace. — On part alors de l'identité

$$\begin{aligned}\vec{\mathfrak{A}}(x, vt) &= \{ v^{-2} \partial_t \partial_t - \partial_x \partial_x \}\\ &\quad \times \left\{ \frac{v}{2} \int_0^t \mathrm{d}\tau \int_{-v(t-\tau)}^{v(t-\tau)} \vec{\mathfrak{A}}(x + \alpha, v\tau)\, \mathrm{d}\alpha \right\}\\ &= \{ v^{-2} \partial_t \partial_t - \partial_x \partial_x \} \left\{ \frac{v}{2} \iint_\Delta \vec{\mathfrak{A}}(\xi, v\tau)\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\tau \right\}, \qquad (33)\end{aligned}$$

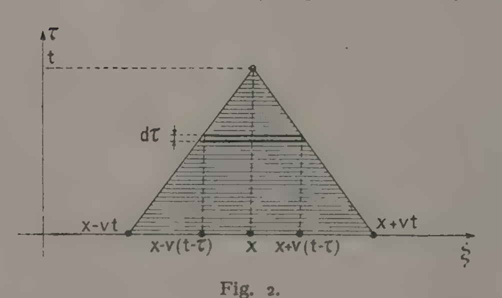


Fig. 2.

où seule subsiste la variable d'espace x. Le symbole Δ placé au bas du double signe somme signifie que l'intégrale est étendue à la surface du triangle hachuré de la figure 2. L'identité (33) peut être vérifiée directement en dérivant sous le signe somme et par rapport aux limites. On peut aussi l'obtenir à partir des identités (13) ou (29).

De (33) on déduit, toujours de la même manière, l'identité qui correspond à (16) et (31) sous la forme

$$\begin{aligned}\vec{\mathfrak{A}}(x, vt) &= \overrightarrow{\mathrm{rot}} \left\{ \frac{v}{2} \iint_\Delta \left\{ \mathrm{rot}' \vec{\mathfrak{A}} + v^{-1} \partial_\tau \vec{\mathfrak{B}} \right\} \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\tau \right.\\ &\qquad \left. + \frac{1}{2} \int_{-vt}^{vt} \vec{\mathfrak{B}}(x + \alpha, 0)\, \mathrm{d}\alpha \right\}\\ &\quad - \overrightarrow{\mathrm{grad}} \left\{ \frac{v}{2} \iint_\Delta \left\{ \mathrm{div}' \vec{\mathfrak{A}} \right\} \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\tau \right\}\\ &\quad + v^{-1} \partial_t \left\{ \frac{v}{2} \iint_\Delta \left\{ v^{-1} \partial_\tau \vec{\mathfrak{A}} - \overrightarrow{\mathrm{rot}}' \vec{\mathfrak{B}} \right\} \right.\\ &\qquad \left. + \frac{1}{2} \int_{-vt}^{vt} \vec{\mathfrak{A}}(x + \alpha, 0)\, \mathrm{d}\alpha \right\}. \qquad (34)\end{aligned}$$

Dans (34) les dérivations primées se rapportent à la variable ξ. $\vec{\mathfrak{A}}$ et $\vec{\mathfrak{B}}$ sont deux vecteurs quelconques.

De cette identité et comme précédemment on en déduit encore les expressions (20) pour $\vec{E}$ et $\vec{H}$ en posant

$$\left.\begin{aligned} V &= -\frac{v}{2\varepsilon} \iint_\Delta \rho(\xi, \tau)\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\tau, \qquad V' = 0,\\ \vec{A} &= -\frac{\mu v}{2} \iint_\Delta \vec{i}(\xi, \tau)\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\tau - \frac{1}{2v} \int_{-vt}^{vt} \vec{E}(x + \alpha, 0)\, \mathrm{d}\alpha,\\ \vec{A}' &= \frac{1}{2v} \int_{-vt}^{vt} \vec{H}(x + \alpha, 0)\, \mathrm{d}\alpha. \end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

En particulier quand $\rho = \vec{i} = 0$ et en tenant compte de $\partial_x = \partial_\alpha$, $\overrightarrow{\mathrm{rot}} = \partial_x \left[\vec{n} \times \ldots \right]$, où $\vec{n}$ est un vecteur de composantes $n_x = 1$, $n_y = n_z = 0$, on en déduit

$$\begin{aligned}\vec{E}(x, vt) &= \frac{1}{2} \left\{ \vec{E}(x + vt, 0) + \vec{E}(x - vt, 0) \right\}\\ &\quad - \frac{Z}{2} \left[\vec{n} \times \left\{ \vec{H}(x + vt, 0) - \vec{H}(x - vt, 0) \right\} \right], \qquad (36)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\vec{H}(x, vt) &= \frac{1}{2} \left\{ \vec{H}(x + vt, 0) + \vec{H}(x - vt, 0) \right\}\\ &\quad + \frac{Z^{-1}}{2} \left[\vec{n} \times \left\{ \vec{E}(x + vt, 0) - \vec{E}(x - vt, 0) \right\} \right]. \qquad (37)\end{aligned}$$

On notera, comme il est bien connu que l'on passe de (36) à (37) par les changements

$$\vec{E} \to \vec{H} \qquad \text{et} \qquad \vec{H} \to -Z^{-2} \vec{E}.$$

B. Équations de l'électron de Dirac.

L'identité fondamentale concernant l'opérateur des ondes amorties. — Elle s'écrit :

$$
\begin{aligned}
\psi(x_u, vt) &= \{ v^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u - k_0^2 \} \\
&\quad \times \left\{ \int_0^t \frac{d\tau}{v(t-\tau)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{v(t-\tau)} \overline{\psi}\, I_0(k_0\gamma)\, r^2\, dr \right\} \\
&= \{ v^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u - k_0^2 \} \left\{ \int_0^t v^2(t-\tau)\,\overline{\psi}_s\, d\tau \right\} \\
&\quad + \{ v^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u - k_0^2 \} \\
&\quad \times \left\{ v k_0 \int_0^t d\tau \int_0^{v(t-\tau)} \overline{\psi}\,\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, r^2\, dr \right\}. \qquad (38)
\end{aligned}
$$

Dans cette expression, la signification des différentes lettres est la suivante :

$$
\left.
\begin{aligned}
\overline{\psi} &= \frac{1}{4\pi} \iint \psi(x_u + r n_u, v\tau)\, d\Omega, \\
\gamma &= \sqrt{v^2(t-\tau)^2 - r^2},
\end{aligned}
\right\} \qquad (39)
$$

n_u et $d\Omega$ ont la même signification que dans la formule (1). $\overline{\psi}_s$ est la valeur de $\overline{\psi}$ sur la sphère S de rayon $v\,(t-\tau)$, soit

$$
\overline{\psi}_s = \iint \psi(x_u + v(t-\tau) n_u, v\tau)\, d\Omega, \qquad (40)
$$

I_0 et I_1 sont les fonctions de Bessel de seconde espèce, d'ordre zéro et un. En posant $v\tau = vt - r$, l'identité (1) peut encore s'ecrire :

$$
\psi(x_u, vt) = \{ v^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u \} \left\{ \int_0^t v^2(t-\tau)\,\overline{\psi}_s\, d\tau \right\}. \qquad (41)
$$

Par conséquent pour établir l'identité (38) il suffira de montrer que l'on a

$$
\begin{aligned}
0 &= k_0^2 v^2 \int_0^t (t-\tau)\,\overline{\psi}_s\, d\tau + \{ v^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u - k_0^2 \} \\
&\quad \times \left\{ v k \int_0^t d\tau \int_0^{v(t-\tau)} \overline{\psi}\,\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, r^2\, dr \right\}. \qquad (42)
\end{aligned}
$$

Pour cela il suffit de calculer les dérivées partielles de la dernière parenthèse. Les dérivations par rapport à t donnent

$$
\begin{aligned}
& v^{-2}\,\partial_t\partial_t \{ \ldots \} \\
&= - v^2 k_0^2 \int_0^t \overline{\psi}_s (t-\tau)\, d\tau \\
&\quad - v^2 k_0^2 \int_0^t d\tau \iint v\, \{ n_u \partial'^u \psi \}_{(x_u + v(t-\tau) n_u,\, v\tau)} (t-\tau)^2\, d\Omega \\
&\quad - v^2 k_0 \int_0^t \overline{\psi}_s \{ \partial_t [\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)] \}_s (t-\tau)^2\, d\tau \\
&\quad + v k_0 \int_0^t d\tau \int_0^{v(t-\tau)} \overline{\psi} \{ - v^{-2}\,\partial_t\partial_t [\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)] \}\, r^2\, dr. \qquad (43)
\end{aligned}
$$

Les dérivations par rapport aux x_u sont immédiates car ces variables n'interviennent pas dans les limites, mais on transformera ensuite les expressions obtenues.

On note pour commencer que l'on a

$$
\begin{aligned}
& v k_0 \int_0^t d\tau \int_0^{v(t-\tau)} \{ \partial_u \partial^u \overline{\psi} \}\, \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, r^2\, dr \\
&= v k_0 \int_0^t d\tau \iiint_{r \leq v(t-\tau)} \{ \partial'_u \partial'^u \psi(x'_u, v\tau) \}\, \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, dv'. \qquad (44)
\end{aligned}
$$

Les dérivées ∂'_u se rapportent aux x'_u et

$$
dv' = dx'_1\, dx'_2\, dx'_3.
$$

on a l'identité

$$
\begin{aligned}
& \partial'_u \{ \psi\, \partial'^u [\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)] - \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, \partial'^u \psi \} \\
&= \psi\, \partial'_u \partial'^u \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma) - \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, \partial'_u \partial'^u \psi. \qquad (45)
\end{aligned}
$$

En intégrant les deux membres de cette identité dans le volume de la sphère de rayon $v\,(t-\tau)$ et en transformant le premier membre en intégrale de surface, on obtient

$$
\begin{aligned}
& \iint_{r = v(t-\tau)} \{ \psi\, n_u \partial'^u \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma) - \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, n_u \partial'^u \psi \}\, ds' \\
&= \iiint_{r \leq v(t-\tau)} \{ \psi\, \partial_u \partial^u [\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)] \\
&\qquad - \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, \partial'_u \partial'^u \psi \}\, dv'. \qquad (46)
\end{aligned}
$$

De plus, sur la sphère de rayon $v\,(t-\tau)$ on a

$$
ds = v^2 (t-\tau)^2\, d\Omega
$$

et

$$
\begin{aligned}
\{ n_u \partial'^u \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma) \}_s &= \left\{ \frac{\partial}{\partial r} [\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)] \right\} \\
&= - v^{-1} \{ \partial_t [\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)] \}_s, \qquad (47)
\end{aligned}
$$

$$
\{ \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, n_u \partial'^u \psi\, dS \}_s = \frac{k_0}{2}\, n_u \partial^u \overline{\psi}_s\, v^2 (t-\tau)^2\, d\Omega. \qquad (48)
$$

En tenant compte de (47)-(48), l'identité (46) devient

$$
\begin{aligned}
& \iiint_{r \leq v(t-\tau)} \{ \partial'_u \partial'^u \psi \}\, \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, dv' \\
&= \iiint_{r \leq v(t-\tau)} \psi\, \partial_u \partial^u \{ \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma) \}\, dv' \\
&\quad + \frac{k_0}{2}\, n_u \partial^u \overline{\psi}_s\, v^2 (t-\tau)^2 \\
&\quad + \overline{\psi}_s\, v^{-1} \{ \partial_t [\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)] \}_s\, v^2 (t-\tau)^2. \qquad (49)
\end{aligned}
$$

En portant (43), (44) et (49) dans (42), on voit que le second membre est identiquement nul à cause de

$$
\{ v^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u - k_0^2 \} \{ \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma) \} = 0. \qquad (50)
$$

L'identité (38) est donc ainsi vérifiée.

Solution de l'équation des ondes amorties avec second membre. — Avant de donner une application de (38) aux équations de Dirac, nous allons montrer comment cette identité conduit à la solution bien connue [2] du problème de Cauchy pour l'équation

$$
\{ v^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u - k_0^2 \}\, \psi = f(x_u, vt). \qquad (51)
$$

[2] J. Hadamard. *Le problème de Cauchy*, Hermann, Paris, 1932, p. 333.

Il suffit pour cela d'appliquer l'opérateur différentiel aux intégrales; on transforme ensuite les dérivations par rapport à t en dérivations par rapport à τ et l'on est finalement conduit à l'identité

$$\begin{aligned}\psi(x_u, vt) &= \int_0^t \frac{d\tau}{v(t-\tau)} \partial_t \\ &\times \int_0^{v(t-\tau)} \{ \overline{(v^{-2}\partial_\tau\partial_\tau - \partial_u\partial^u - k_0^2)\psi} \} I_0(k_0\gamma) r^2\, dr \\ &+ \partial_t \left\{ \frac{1}{v^3 t} \partial_t \int_0^{vt} \overline{\psi}_0 I_0(k_0\gamma_0) r^2\, dr \right\} \\ &+ \left\{ \frac{1}{v^3 t} \partial_t \int_0^{vt} (\overline{\psi_t})_0 I_0(k_0\gamma_0) r^2\, dr \right\}. \end{aligned} \tag{52}$$

Dans (52) les traits surmontant les lettres désignent les valeurs moyennes, comme dans (39); l'indice zéro correspond à ces mêmes valeurs pour $\tau = 0$; en particulier

$$\gamma_0 = \sqrt{v^2 t^2 - r^2};$$

(52) est une identité, mais si l'on tient compte de (51) on a la solution du problème de Cauchy.

Solution des équations de Dirac pour des conditions initiales données. — On part de l'identité (38) appliquée à chacune des quatre composantes ψ_n, avec $n = 1, 2, 3, 4$, de l'onde de Dirac, mais on remplace k_0 par ik_0, i étant le symbole des imaginaires ($i^2 = -1$); comme

$$I_0(ik_0\gamma) = J_0(k_0\gamma),$$

on a l'identité de départ sous la forme

$$\begin{aligned}\psi_n(x_u, ct) &= \{ c^{-2}\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u + k_0^2 \} \\ &\times \left\{ \int_0^t \frac{d\tau}{c(t-\tau)} \partial_t \int_0^{c(t-\tau)} \overline{\psi}_n J_0(k_0\gamma) r^2\, dr \right\}. \end{aligned} \tag{53}$$

Si l'on désigne par α_u, α_4, avec $u = 1, 2, 3$, les quatre matrices de la théorie de Dirac et par α_0 la matrice unité à quatre rangs, on a entre opérateurs la relation

$$\begin{aligned}\{ c^{-2}\partial_t\partial_t - \partial_u\partial^u + k_0^2 \} &= \{ \alpha_0 c^{-1}\partial_t + \alpha_u\partial^u + ik_0\alpha_4 \} \\ &\times \{ \alpha_0 c^{-1}\partial_t - \alpha_u\partial^u - ik_0\alpha_4 \} \end{aligned} \tag{54}$$

Définissons les potentiels Φ_n des fonctions d'ondes ψ_n, par l'expression

$$\begin{aligned}\Phi_n &= \{ \alpha_0 c^{-1}\partial_t - \alpha_u\partial^u - ik_0\alpha_4 \} \\ &\times \left\{ \int_0^t \frac{d\tau}{c(t-\tau)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{c(t-\tau)} \overline{\psi}_n J_0(k\gamma) r^2\, dr \right\}. \end{aligned} \tag{55}$$

L'identité (53) prend alors la forme simple

$$\psi_n = \{ \alpha_0 c^{-1}\partial_t + \alpha_u\partial^u + ik_0\alpha_4 \} \Phi_n. \tag{56}$$

Transformons l'expression (55) de Φ_n en dérivant les intégrales de la parenthèse, ce qui donne

$$\begin{aligned}\Phi_n &= \frac{1}{c^2 t} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{ct} (\alpha_0\overline{\psi}_n)_0 J_0(k_0\gamma_0) r^2\, dr \\ &+ \int_0^t \frac{d\tau}{c(t-\tau)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{c(t-\tau)} \\ &\times \{ [\alpha_0 c^{-1}\partial_\tau - \alpha_u\partial^u - ik_0\alpha_4]\overline{\psi}_n \} J_0(k_0\gamma) r^2\, dr. \end{aligned} \tag{57}$$

Les expressions (56) et (57) sont valables quelles que soient les fonctions ψ_n; si ces dernières obéissent aux équations de Dirac en l'absence de champ, soit

$$\{ \alpha_0 c^{-1}\partial_t - \alpha_u\partial^u - ik_0\alpha_4 \} \psi_n = 0, \tag{58}$$

la formule (57) se réduit à

$$\Phi_n = \frac{1}{c^2 t} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{ct} (\alpha_0\overline{\psi}_n)_0 J_0(k_0\gamma_0) r^2\, dr, \tag{59}$$

(56) et (59) constituent la solution de notre problème car elles donnent $\psi_n(x_u, ct)$ quand on connaît $\psi_n(x_u, 0)$

Cas où les $\psi_n(x_u, 0)$ ne dépendent pas de z. — Au lieu de (53) on part de l'identité

$$\begin{aligned}\psi_n(x, y, ct) &= \{ c^{-2}\partial_t\partial_t - \partial_x\partial_x - \partial_y\partial_y + k_0^2 \} \\ &\times \left\{ \int_0^t c\, d\tau \int_0^{c(t-\tau)} \overline{\psi}_n \gamma^{-1} \cos(k_0\gamma) \rho\, d\rho \right\}. \end{aligned} \tag{60}$$

avec

$$\overline{\psi}_n = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi(x + \rho\cos\varphi, y + \rho\sin\varphi, v\tau)\, d\varphi, \tag{61}$$

$$\gamma = \sqrt{c^2(t-\tau)^2 - \rho^2}. \tag{62}$$

Cette identité se déduit de (53) de la même manière que (26) se déduit de (2). On aboutit alors, avec (56) toujours valable, mais avec $\alpha_u\partial^u$ égal simplement à $(\alpha_1\partial_x + \alpha_2\partial_y)$, à l'identité

$$\begin{aligned}\Phi_n &= \int_0^{ct} (\overline{\psi}_n)_0 \gamma_0^{-1} \cos(k_0\gamma_0) \rho\, d\rho + \int_0^t c\, d\tau \int_0^{c(t-\tau)} \ldots \\ &\times \{ (\alpha_0 c^{-1}\partial_\tau - \alpha_u\partial^u + ik_0\alpha_4)\overline{\psi}_n \} \gamma^{-1} \cos(k_0\gamma) \rho\, d\rho, \end{aligned} \tag{63}$$

avec les indices zéro qui indiquent les valeurs prises au temps $\tau = 0$, c'est-à-dire

$$(\overline{\psi}_n)_0 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi(x + vt\cos\varphi, y + vt\sin\varphi, 0)\, d\varphi, \tag{64}$$

$$\gamma_0 = \sqrt{c^2 t^2 - \rho^2}. \tag{65}$$

Pour des solutions de (58) avec $\alpha_u\partial^u = \alpha_1\partial_x + \alpha_2\partial_y$, il reste simplement

$$\Phi_n = \int_0^{ct} (\overline{\psi}_n)_0 \gamma_0^{-1} \cos(k_0\gamma_0) \rho\, d\rho, \tag{66}$$

$$\psi_n = (\alpha_0 c^{-1}\partial_t + \alpha_1\partial_x + \alpha_2\partial_y + ik_0\alpha_4)\Phi_n. \tag{67}$$

Ces deux dernières expressions donnent la solution cherchée.

Cas où les $\psi_n(x_u, o)$ ne dépendent pas de y et de z. — On part de l'identité

$$\begin{aligned}\psi_n(x,\, ct) &= \{ c^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_x\partial_x + k_0^2 \} \\ &\times \left\{ \frac{c}{2}\int_0^t \mathrm{d}\tau \int_{-c(t-\tau)}^{c(t-\tau)} \psi_n(x+\alpha,\, c\tau)\, J_0(k_0\gamma)\, \mathrm{d}\alpha \right\}, \qquad (68)\end{aligned}$$

avec

$$\gamma = \sqrt{c^2(t-\tau)^2 - \alpha^2};$$

cette identité (68) se vérifie aisément par dérivation et en tenant compte de

$$\{ c^{-2}\,\partial_t\partial_t - \partial_x\partial_x + k_0^2 \}\, J_0(k_0\gamma) = 0. \qquad (69)$$

On peut aussi la déduire de l'identité (53).

Avec les mêmes définitions que précédemment pour les Φ_n on peut mettre (68) sous la forme

$$\psi_n = (\alpha_0 c^{-1}\,\partial_t + \alpha_1\,\partial_x + ik_0\alpha_4)\Phi_n, \qquad (70)$$

$$\begin{aligned}\Phi_n &= \frac{1}{2}\int_{-ct}^{ct} \{ \alpha_0\,\psi_n(x+\alpha,\, 0) \}\, J_0(k_0\gamma_0)\, \mathrm{d}\alpha \\ &+ \frac{c}{2}\int_0^t d\tau \int_{-c(t-\tau)}^{c(t-\tau)} \\ &\times \{ (\alpha_0 c^{-1}\,\partial_\tau - \alpha_1\,\partial_x \\ &\quad - ik_0\alpha_4)\,\psi_n(x+\alpha,\, c\tau) \}\, J_0(k_0\gamma)\, \mathrm{d}\alpha, \qquad (71)\end{aligned}$$

avec

$$\gamma_0 = \sqrt{c^2 t^2 - \alpha^2}.$$

Quand ψ_n obéit aux équations de Dirac

$$(\alpha_0 c^{-1}\,\partial_t - \alpha_1\,\partial_x - ik_0\alpha_4)\,\psi_n(x,\, ct) = 0, \qquad (72)$$

(71) se réduit à

$$\Phi_n = \frac{1}{2}\int_{-ct}^{ct} \{ \alpha_0\,\psi_n(x+\alpha,\, 0) \}\, J_0(k_0\gamma_0)\, \mathrm{d}\alpha. \qquad (73)$$

La solution cherchée est donc donnée par (70) et (73)

Manuscrit reçu le 20 octobre 1953.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, AVRIL 1954, PAGE 287.

FATIGUE D'UNE CELLULE A MULTIPLICATEURS D'ÉLECTRONS.

Par F. LENOUVEL et J. DAGUILLON.

Observatoire de Haute-Provence, Saint-Michel l'Observatoire (Basses-Alpes).

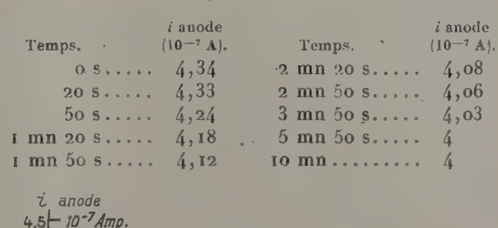
Sommaire. — Nous avons repris l'étude effectuée par l'un de nous [1] et déterminé la résistance ohmique de la pellicule semiconductrice qui recouvre le dernier étage d'un photomultiplicateur. L'influence de cette résistance est vérifiée directement. Ce travail est effectué sur les multiplicateurs à 19 étages de Lallemand [2].

Description et enregistrement du phénomène de fatigue. — Nous avons déjà signalé qu'un photomultiplicateur n'est plus fidèle dès que le courant anode dépasse 4.10^{-8} A quelle que soit la tension d'alimentation [1]. Nous avons repris les expériences correspondant à cette étude; un photomultiplicateur à 19 étages est alimenté par une tension constante de 1 600 V (80 V par étages), le courant anode est enregistré en fonction du temps. La cathode de ce photomultiplicateur est éclairée par une lampe à travers un coin réglable.

Pour un flux lumineux déterminé, le courant anode a une valeur supérieure au courant limite et le tableau I donne la valeur de ce courant en fonction du temps.

La figure 1 représente les variations du courant anode qui montrent un phénomène de fatigue, car ce courant est supérieur au courant limite (4.10^{-8} A); la diminution du courant anode est de 8,5 pour 100

TABLEAU I.



Temps.	i anode (10^{-7} A).	Temps.	i anode (10^{-7} A).
0 s	4,34	2 mn 20 s	4,08
20 s	4,33	2 mn 50 s	4,06
50 s	4,24	3 mn 50 s	4,03
1 mn 20 s	4,18	5 mn 50 s	4
1 mn 50 s	4,12	10 mn	4

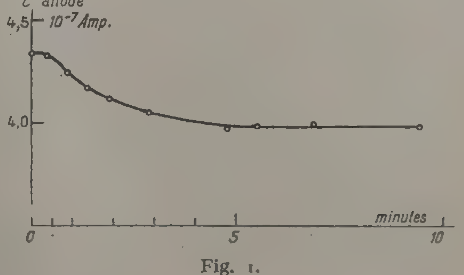


Fig. 1.

dans les conditions de notre expérience. Des essais identiques sont ensuite répétés à différents intervalles de temps pour déterminer la mémoire du photomultiplicateur à la fatigue. La figure 2 reproduit l'enregistrement obtenu et nous montre qu'un

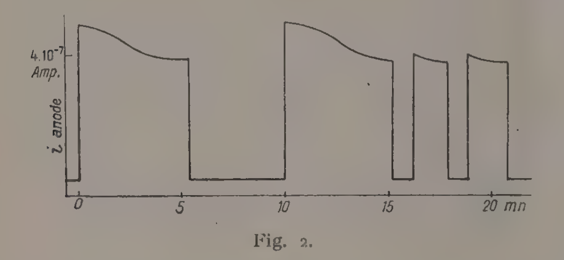


Fig. 2.

repos de 5 mn dans l'obscurité replace le photomultiplicateur dans les conditions initiales. Les différents repos dans l'obscurité de 1 mn n'apportent pas de variation importante du courant anode, ce qui prouve l'hystérésis important du phénomène de fatigue.

Tous ces phénomènes disparaissent pour des courants anode qui n'excèdent pas 4.10^{-8} A à la température ambiante.

Nous avons conduit les expériences de manière à éliminer toutes les autres causes de variation :

— La tension totale d'alimentation est contrôlée par une méthode d'opposition, elle est constante à 0,5 V près, ce qui confère à la multiplication une stabilité supérieure à 0,5 pour 100;

— La lampe d'éclairage est une des branches d'un pont de Wheastone;

— Enfin, le photomultiplicateur est mis sous tension 10 mn avant le début des expériences pour que les charges électrostatiques de son ampoule prennent leur état d'équilibre.

Origine de la fatigue d'un multiplicateur. — Nous avons déjà signalé que la fatigue d'un photomultiplicateur a pour origine la résistance ohmique de la pellicule semi-conductrice recouvrant les cibles multiplicatrices. Une telle cible est constituée par un support Ag—Mg et un traitement approprié la recouvre d'une mince pellicule à base de magnésie et de traces de Cs. Cette pellicule a une forte résistance et un important débit d'électrons fait apparaître une différence de potentiel notable entre la face extérieure du multiplicateur et le métal sous-jacent connecté à la source de tension. Les tensions réelles de fonctionnement diffèrent alors des tensions appliquées, ce qui modifie la multiplication. Une cible multiplicatrice émet plus d'électrons qu'elle n'en reçoit et la différence est fournie par la source de tension à travers la pellicule semi-conductrice. La différence de potentiel entre les faces extérieure et intérieure de la cible crée le champ électrique qui véhicule les électrons nécessaires. Au début du fonctionnement, la réserve d'électrons libres de la pellicule semi-conductrice retarde l'apparition du phénomène de fatigue pendant un temps d'autant plus court que le courant anode est plus important. Nous pouvons schématiser la résistance de la pellicule semi-conductrice par une résistance R en série dans la connexion de la cible correspondante; soient :

I, le courant initial d'électrons;
δ, la multiplication moyenne d'un étage;
V, la différence de potentiel appliquée entre deux étages successifs.

La différence de potentiel réelle V' entre les faces externes des étages $n+1$ et $n+2$ est :

$$V' = V + RI\delta^n(\delta - 1)^2.$$

La figure 3 indique le sens de parcours des électrons, c'est-à-dire le sens inverse du courant.

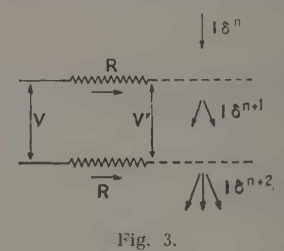


Fig. 3.

La différence $V' - V$ est importante aux derniers étages, en particulier le potentiel réel du dernier étage se rapproche du potentiel de l'anode (la masse) sans toutefois le dépasser. L'étude de la fidélité [1] nous apprend que cette différence de tension ($V' - V$) apparaît si $I\delta^{n+2} > 4.10^{-8}$ A. Cette variation de tension du dernier étage engendre la diminution du courant anode par suite de la disposition spéciale de l'anode entre les 18e et 19e étage comme l'expérience suivante le montre.

Le même photomultiplicateur est alimenté sous

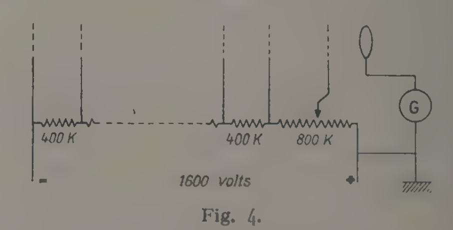


Fig. 4.

la même tension, mais le flux lumineux est réduit pour obtenir un courant anode inférieur à la limite de fidélité. Un potentiomètre assure la variation du potentiel du dernier étage sans modifier les potentiels des autres étages (*fig.* 4). Pour un flux lumineux constant, nous avons noté les valeurs suivantes du

courant anode en fonction du potentiel du dernier étage.

TABLEAU II.

Potentiel du dernier étage (V).	Courant anode (10^{-8} A).	Potentiel du dernier étage (V).	Courant anode (10^{-8} A).
0	0,49	—100	1,89
—20	1,31	—120	1,80
—40	1,64	—140	1,62
—60	1,82	—160	1,48
—80	1,90		

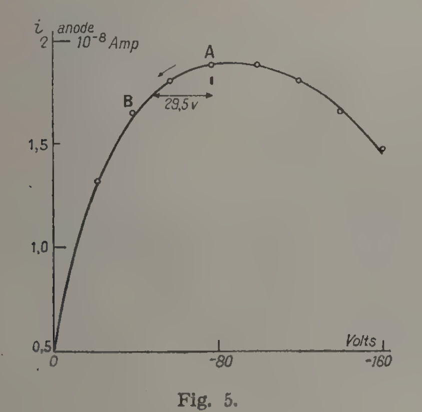


Fig. 5.

La courbe de la figure 5 représente les variations qui montre un maximum applati au voisinage du potentiel normal du 19e étage (— 80 V).

La résistance de la pellicule semi-conductrice du dernier étage intervient seule dans nos expériences, car le courant débité par le 18e étage est à peine le double du courant maximum admissible et l'influence de cet étage est faible. Le débit normal d'électrons du dernier étage modifie son potentiel réel par la chute de tension dans la résistance de la pellicule semi-conductrice. Le potentiel augmente de A vers B sur la figure 5 et le courant anode diminue. Nous pouvons déduire de la figure 5 la variation de potentiel qui modifie de 8,5 pour 100 le courant anode, elle est égale à 29,5 V. Le courant débité par le 19e étage est de $1,5.10^{-7}$ A dans les mêmes conditions, la résistance de la pellicule semi-conductrice est donc de :

$$\frac{29,5}{1,5.10^{-7}} = 200 \text{ M}\Omega.$$

La mesure du courant débité par le 19e étage est effectuée au moyen d'un galvanomètre inséré dans le circuit de cet étage, mais son potentiel est de 80 V par rapport à la masse (c'est-à-dire à son support). Un drainage des fuites de courant est indispensable pour assurer une mesure exacte.

Nous avons vérifié directement l'effet d'une résistance additionnelle de 200 MΩ dans le circuit du 19e étage. La figure 6 donne le schéma électrique de cette expérience. Les conditions électrique et photométrique sont identiques à celle de la première expérience, et nous mesurons la variation du courant anode dans les premières secondes de fonctionnement avant que le phénomène de fatigue n'apparaisse. Le courant anode varie de 4,28 à $3,96.10^{-7}$ A à la suite de l'introduction de la résistance de 200 MΩ.

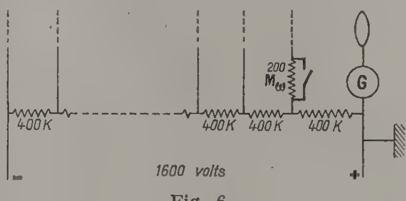


Fig. 6.

La variation de 8 pour 100 constatée est en accord avec notre première expérience (8,5 pour 100).

Conclusion. — Le phénomène de fatigue présenté par un photomultiplicateur qui débite un courant anode de 4.10^{-7} A est dû à la résistance de la pellicule semi-conductrice qui recouvre le dernier étage. Cette résistance a une valeur de 200 MΩ environ à la température ambiante. L'effet des cibles multiplicatrices précédant le dernier étage n'intervient que pour des courants anodes plus importants.

Manuscrit reçu le 21 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] LENOUVEL F. — *Thèse*, Paris, 1953.

[2] *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 235.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

STABILISATEURS DE TENSION ET DE COURANT A L'USAGE DES LABORATOIRES.

Par JEAN MEVEL,
Faculté des Sciences de Rennes.

Sommaire. — L'utilisation des alimentations stabilisées pour la recherche scientifique est, comme on le sait, de plus en plus répandue. Ayant eu à réaliser un tel dispositif fournissant une tension élevée et très bien régulée, nous avons constaté que les renseignements relatifs aux montages pratiques sont disséminés dans un nombre considérable d'articles. Il nous a donc paru intéressant de systématiser ici les principes utilisés, dans le but de permettre aux chercheurs aux prises avec des problèmes de cet ordre d'en trouver aisément une solution exacte.

Introduction. — Nous distinguerons deux grandes classes d'alimentations stabilisées :

1° LES ALIMENTATIONS STABILISÉES DIRECTES. — Elles reposent sur l'emploi d'un élément non linéaire qui agit directement sur le courant ou la tension à réguler, tels sont : le tube à néon stabilisateur de tension, le tube fer-hydrogène stabilisateur de courant, etc. Ces appareils sont simples, faciles à réaliser mais leurs possibilités d'emploi sont limitées : impossibilité de modifier de façon continue la valeur de la tension ou du courant stabilisé, réalisation devenant délicate pour des valeurs extrêmes du courant ou de la tension, rendement faible.

2° LES ALIMENTATIONS A RÉACTION. — Dans ce dispositif, on maintient constante la différence entre la tension de sortie et une tension stable de référence. Ce sont les plus intéressantes, mais aussi les plus complexes.

Nous nous placerons constamment dans ce qui suit du point de vue de l'usager et nous étudierons successivement, dans les paragraphes suivants, les cas correspondant aux problèmes les plus courants rencontrés au laboratoire :

I. Bref rappel théorique;
II. Alimentations stabilisées directes;
III. Alimentations stabilisées à réaction :
 A. Tensions et intensités moyennes;
 B. Tensions élevées, intensités faibles;
 C. Tensions élevées, fortes intensités;
 D. Stabilisateurs de courant;
IV. Dispositifs divers ne rentrant pas dans la classification précédente.

I. Rappel théorique. — Le but de la théorie des alimentations stabilisées est de définir les paramètres de performance de la partie stabilisatrice et d'étudier ce qu'ils deviennent lorsqu'on adjoint au stabilisateur une source de tension présentant une impédance et une charge d'utilisation. Les études effectuées sont nombreuses, mais souvent fragmentaires. Nous résumerons ici la méthode employée par Gilvarry et Rutland [4].

Une alimentation stabilisée constituant un quadripôle actif peut être définie par quatre paramètres. Nous considérerons successivement :

a. LE STABILISATEUR SEUL (*fig.* 1). — Les lettres e_0, i_0, e_i, i_i représentent respectivement les variations

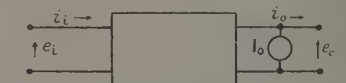


Fig. 1. — Tensions et intensités du stabilisateur.

des tensions et intensités de sortie et d'entrée. Nous définirons ainsi les paramètres de performance :

Facteur de stabilisation :

$$s = \left(\frac{e_i}{e_0}\right)_{i_0=0};$$

Résistance interne :

$$r = -\left(\frac{e_0}{i_0}\right)_{e_i=0};$$

Résistance d'entrée à circuit ouvert :

$$q = \left(\frac{e_i}{i_i}\right)_{i_0=0};$$

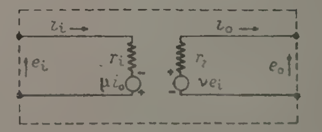


Fig. 2. — Schéma équivalent du stabilisateur de tension.

inverse des différences des conductances d'entrée et de transfert :

$$p = \left(\frac{e_i}{i_i - i_0}\right)_{e_0=0}.$$

Gilvarry et Rutland [4] démontrent qu'un circuit

équivalent est constitué par le schéma (*fig.* 2) où l'on prend :

$$r_1 = q, \qquad r_2 = r, \qquad \mu = \frac{\delta q}{s}, \qquad \nu = \frac{1}{s},$$

$$\delta = s \left\{ 1 - sr \left[\left(\frac{1}{q} \right) - \left(\frac{1}{p} \right) \right] \right\}.$$

b. Le stabilisateur chargé associé a son alimentation (*fig.* 3). — Il reste à déterminer ce

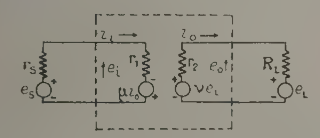


Fig. 3. — Schéma équivalent au stabilisateur avec alimentation et charge.

que deviennent ces paramètres lorsque l'alimentation débite sur une charge et que le générateur non stabilisé a une impédance non nulle. Ils sont définis de façon analogue à s, r, q, p :

$$S = \left(\frac{e_s}{e_0} \right)_{e_L=0}, \qquad R = -\left(\frac{e_L}{i_0} \right)_{e_s=0} - R_L,$$

$$Q = \left(\frac{e_s}{i_i - i_0} \right)_{e_L=0}, \qquad P = \left(\frac{e_s}{i_i - i_0} \right)_{e_0=0}.$$

On montre que :

$$S = s\left(1 + \frac{r_s}{q}\right)\left(1 + \frac{r}{R_L}\right) + \frac{\delta r_s}{s R_L},$$

$$R = r + \delta r_s \left[s^2 \left(1 + \frac{r_s}{q} \right) \right]^{-1},$$

$$Q = r_s + q \left(\frac{1 + \dfrac{r}{R_L} + \dfrac{r_s}{s R_L}}{1 + \dfrac{r_q}{p R_L}} \right),$$

$$P = r_s + p\left(1 + \frac{r_s}{sr}\right).$$

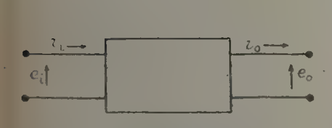


Fig. 4. — Stabilisateur de courant.

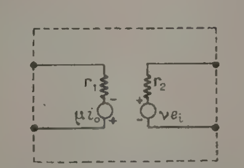


Fig. 5. — Schéma équivalent du stabilisateur de courant.

Ces formules permettent de déterminer, en fonction de la charge et de la résistance interne de l'alimentation, les performances d'un stabilisateur donné.

Une étude analogue peut être entreprise pour les stabilisateurs de courant (*fig.* 4) les paramètres de performance du stabilisateur seul étant :

Facteur de stabilisation de courant :

$$t = \left(\frac{e_i}{i_0} \right)_{e_0=0};$$

Résistance interne :

$$r = -\left(\frac{e_0}{i_0} \right)_{e_i=0};$$

Résistance shunt équivalente pour sortie ouverte :

$$q = \left(\frac{e_i}{i_i} \right)_{i_0=0};$$

Résistance shunt équivalente pour sortie court-circuitée :

$$p = \left(\frac{e_i}{i_i - i_0} \right)_{e_0=0}.$$

Le schéma équivalent est donné (*fig.* 5). On montre que :

$$r_1 = q, \qquad r_2 = r, \qquad \mu = q\left(1 - \frac{\gamma t}{r}\right), \qquad \nu = \frac{r}{t},$$

$$\gamma = r\left(\frac{1}{q} - \frac{1}{p}\right).$$

Dans le cas d'un stabilisateur avec charge et alimentation le schéma équivalent est donné (*fig.* 6). Les

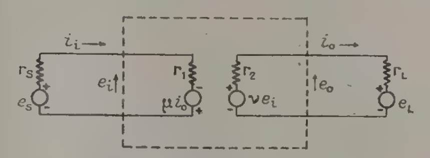


Fig. 6. — Stabilisateur de courant avec charge et alimentation.

paramètres sont définis par :

$$T = \left(\frac{e_s}{i_0} \right)_{e_L=0}, \qquad R = -\left(\frac{e_L}{i_0} \right)_{e_s=0} - R_L,$$

$$Q = \left(\frac{e_s}{i_i - i_0} \right)_{e_L=0}, \qquad P = \left(\frac{e_s}{i_i - i_0} \right)_{e_0=0}.$$

On montre que :

$$T = t\left(1 + \frac{R_L}{r}\right)\left(1 + \frac{r_s}{q}\right) + r_s\left(1 - \frac{\gamma t}{r}\right),$$

$$R = r\left[1 + r_s\left(1 - \frac{\gamma t}{r}\right)t^{-1}\left(1 + \frac{r_s}{q}\right)^{-1}\right],$$

$$Q = q\left[1 + \left(\frac{r}{R_L}\right)\left(1 + \frac{r_s}{t}\right)\right]\left(1 + \frac{rq}{p R_L}\right)^{-1},$$

$$P = p\left(1 + \frac{r_s}{t}\right) + r_s.$$

Antérieurement à Gilvarry et Rutland, Hunt et Hickmann [6] avaient formulé une théorie des stabilisateurs de courant et de tension qui est moins générale que celle indiquée ci-dessus.

On trouvera dans de nombreux articles, particulièrement ceux de Hill [5], la détermination des paramètres du stabilisateur à partir de son schéma.

II. **Alimentations stabilisées directes.** — Nous étudierons dans ce paragraphe, principalement les stabilisateurs à tube à décharge qui sont les plus employés des instruments de cette catégorie. Puis nous rappellerons brièvement l'existence d'autres types de conducteurs non linéaires.

A. Stabilisateur a tube a décharge gazeuse. — *Principe.* — La différence de potentiel aux bornes d'électrodes entre lesquelles se produit une décharge luminescente ne dépend pas, en première approximation, de l'intensité de la décharge.

Applications. — Le tube à décharge est utilisé de deux manières différentes : d'une part, pour fournir des tensions de référence pour les stabilisateurs à réaction, d'autre part, directement comme stabilisateur.

Utilisation comme élément de référence. — Une étude plus précise montre que la différence de potentiel aux bornes du tube varie en fonction de nombreux facteurs :

a. L'intensité. Variation régulière permettant de définir une résistance interne $R_g = \frac{e_g}{i_g}$ et variations irrégulières par paliers;

b. Le sens des variations de l'intensité;

c. La température;

d. Le temps d'utilisation du tube : effet de vieillissement;

c. Enfin d'autres causes diverses : effet photoélectrique, par exemple.

Les constructeurs se sont attachés à minimiser les effets de ces facteurs et y sont parvenus (tubes Philips ou Mullard 85 A_1, 85 A_2; RCA 5.651, par exemple). Il semble qu'actuellement, on arrive, dans l'utilisation des tubes à gaz comme élément de référence, à une stabilité comparable à celle des piles.

Utilisation directe comme stabilisateur (*fig.* 7). — Soient R_L la résistance de charge d'utilisation, R_G la résistance interne du tube, E_0 la tension stabilisée.

Le tube est équivalent à un récepteur de f. é. m. E_g et de résistance interne I_g. On montre que :

$$\frac{e_0}{e_i} = \frac{\dfrac{R_L R_G}{R_L + R_G}}{R + \dfrac{R_L R_G}{R_L + R_G}} \neq \frac{R_G}{R + R_G} \qquad \text{si} \quad R_L \gg R_G$$

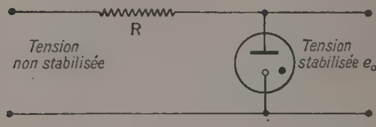


Fig. 7. — Stabilisateur au néon.

la stabilisation sera donc d'autant meilleure que R est plus grand. Pour fixer les idées, nous donnons les valeurs du schéma (*fig.* 7) dans deux cas pratiques très répandus.

Tube VR 150/30 :

$$E_i = 350\text{ V}, \qquad E_0 = 150\text{ V}, \qquad R = 5\,000.$$

Tube VR 105/30 :

$$E_i = 350\text{ V}, \qquad E_0 = 105\text{ V}, \qquad R = 6\,000.$$

Les tubes courants fournissent des tensions comprises entre 75 et 280 V environ, la plage de régulation (limites de l'intensité passant dans le tube) varie de 10 à 30 ou 80 mA selon les types, la stabilité propre est de l'ordre de 0,5 V.

Pour obtenir des tensions plus élevées, on peut :

a. Soit monter des tubes classiques en série;

b. Soit utiliser des tubes spéciaux (280/40, 280/80, etc.) à plusieurs éclateurs internes en série.

Dans les deux cas, il faut monter aux bornes des tubes, d'une part, de fortes résistances (ordre de 100 kΩ) destinées à éviter les pointes de tension à l'allumage — un tube présentant une différence de potentiel de 105 V en fonctionnement normal peut nécessiter 120 V ou plus avant de s'allumer — d'autre part, de faibles capacités, destinées à éviter les oscillations qui, dans ces conditions, prennent naissance.

On peut augmenter considérablement la stabilité de la tension de sortie en utilisant, au lieu de la résistance R, un élément à courant constant (pentode saturée ou tube fer hydrogène) [4] (*fig.* 8).

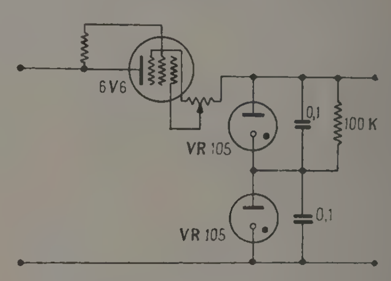


Fig. 8. — Stabilisateur au néon avec pentode saturée.

B. Autres procédés de stabilisation. — Concurremment au tube au néon, on emploie comme élément non linéaire des résistances dont la valeur varie rapidement avec la température. Le type le plus utilisé est le stabilisateur fer-hydrogène qui maintient constant un courant dans un circuit lorsque la tension aux bornes varie. Il est souvent employé pour stabiliser le courant de chauffage d'un tube. On emploie également le thermistor, mais sa trop grande instabilité ne permet son utilisation que dans des cas tout à fait spéciaux (oscillateur à tension de sortie constante, par exemple). Citons encore comme régulateur de courant la classique pentode saturée, dont l'emploi est très répandu (*fig.* 8).

III. **Stabilisateurs à réaction.** — A. Tensions et intensités moyennes. — Ces appareils ayant été abondamment décrits, nous ne donnerons ici qu'une description très succincte, nous contentant de renvoyer aux articles principaux de la bibliographie.

Le schéma universellement adopté est représenté figure 9. C'est l'alimentation à tube à réactance série. Les perfectionnements successifs n'ont porté que sur le schéma de la partie amplificatrice et les caractéristiques des tubes utilisés.

a. Élément de référence. — On peut, d'une part utliser un tube à décharge (*voir* alimentations stabilisées directes). Les types anciens (VR 105, par exemple) sont peu stables et présentent au maximum les défauts énumérés plus haut. Les constructeurs ont réalisé depuis peu des éléments très améliorés

(Philips 85 A 1, RCA 5.651) qu'il y aurait intérêt à employer. Pour avoir la stabilité maximum, il sera bon d'alimenter le tube sous tension constante, d'utiliser une charge très résistante, de thermostatiser le tube et de le soustraire à l'effet photoélectrique par un écran opaque.

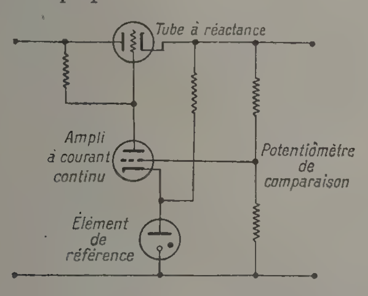


Fig. 9. — Stabilisateur à tube à réactance série.

On peut, d'autre part, utiliser des piles qui seront moins commodes, mais stables, à condition d'être thermostatisées et de ne pas débiter.

b. Potentiomètre de comparaison. — Il devra être très stable (résistances bobinées en alliage à faible constante de température), thermostatisé au besoin.

c. Amplificateur de commande. — Il faudra utiliser un amplificateur à courant continu bien étudié. Le montage schématisé figure 9 ne donne pas une très grande précision. On utilisera tout particulièrement le montage cascode (*fig.* 10 A) et surtout le circuit

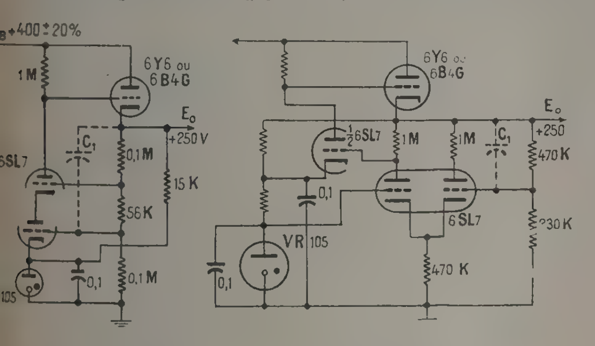


Fig. 10 A. Montage cascade.

Fig. 10 B. Montage équilibré.

équilibré (*fig.* 10 B). Ce dernier dispositif est particulièrement intéressant, car il ne demande aucun courant à l'élément de référence (schémas pratiques dans [80], [81]).

De grandes précautions doivent être prises pour éviter, d'une part, les oscillations, d'autre part, l'introduction de tensions parasites, particulièrement les ronflements du secteur alternatif. On pourra être amené à chauffer les premiers tubes sous tension continue stabilisée.

Par suite de la réaction, le montage présente une impédance de sortie faible, tout au moins pour les fréquences basses, situées à l'intérieur de la bande passante de l'amplificateur. Pour maintenir cette impédance à une valeur convenable, même pour les fréquences élevées, on place en général, à la sortie, un condensateur en parallèle.

Dans les livres intitulés *Electronic instruments* [81] et *Electronics* [80], on trouvera des schémas détaillés couvrant à peu près tous les besoins du laboratoire. Il sera bon d'y remplacer les tubes VR par les éléments modernes cités plus haut. Une des meilleures alimentations stabilisées existantes est décrite par Lidenhovius et Ginia [84]. Dans cet article, la mise au point d'un stabilisateur est discutée de façon détaillée.

B. Tensions élevées, intensités faibles. — On pourra utiliser dans ce cas de nombreux types de montages :

1° *Les alimentations à réactance série.* — Elles sont identiques aux alimentations pour tension moyenne. Higinbotham [94 *bis*] en donne une excellente description. Les précautions essentielles à observer sont les suivantes :

a. Utilisation de tubes à haute tension, mais de puissance faible. On pourra employer des tubes d'émission (812, 100 TH, etc.) ou des tubes spéciaux, (2 C 53, *CV* 73, etc.) malheureusement peu répandus.

b. Importance de l'isolement, surtout dans les circuits de la grille de commande du tube à réactance et la chaîne potentiométrique. Il faut éviter la production d'effluves responsables de parasites insidieux difficiles à éliminer.

2° *Les alimentations à réactance shunt* (*fig.* 11). — Les variations de conductance du tube dérivation, en modifiant la chute de tension dans la forte résistance série, maintiennent constante la tension de sortie. Templeton [101] en donne un schéma complet.

3° *Les alimentations à oscillateur* (*fig.* 12). — Le tube à réactance fait varier la tension d'alimentation d'un oscillateur dont la sortie après amplification

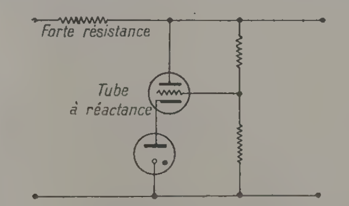


Fig. 11. — Principe du stabilisateur shunt.

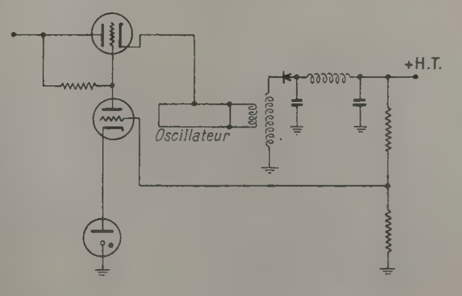


Fig. 12. — Alimentation à oscillateur.

convenable est redressée. On emploie le même dispositif de commande que pour les alimentations précédentes. Si la charge est constante et très faible, on peut même négliger le contrôle à réaction et se contenter d'alimenter l'oscillateur sous tension constante, ce qui donne un montage particulièrement simple et commode.

Utilisations pratiques : tubes compteurs de Geiger, oscillographes à haute tension, microscopes électroniques, etc. Les montages pratiques sont indiqués dans la bibliographie.

C. Tensions élevées, fortes intensités. — Le problème posé par la stabilisation des tensions élevées et fortes intensités est l'un des plus ardus qu'on puisse rencontrer. Le seul procédé possible est la stabilisation par tube série (*voir* autres procédés en IV). Les considérations générales posées ci-dessus (en B) sont applicables, mais les difficultés sont accrues :

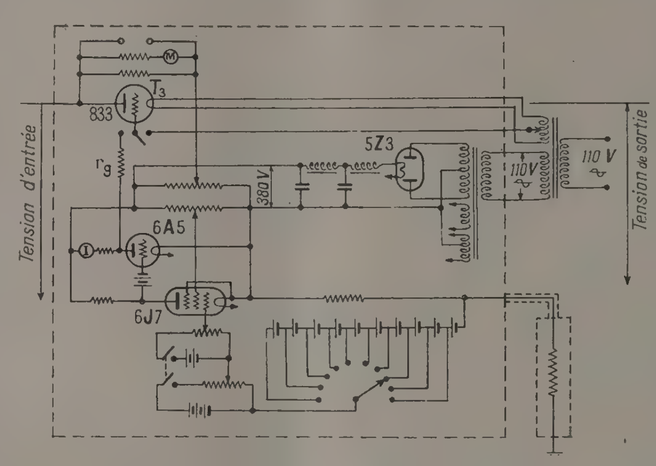


Fig. 13. — Stabilisateur de Parratt et Trischka.

a. Le tube régulateur doit pouvoir supporter de fortes variations de tension sous des intensités notables, sans quitter les régions linéaires des caractéristiques. Pour diminuer l'importance de ces variations, on peut préstabiliser la tension alternative d'alimentation, soit par stabilisateur statique de tension alternative, soit par transformateur variable servocommandé. Les deux procédés ont l'inconvénient d'être coûteux et d'introduire des harmoniques. On peut également, au lieu d'un tube de

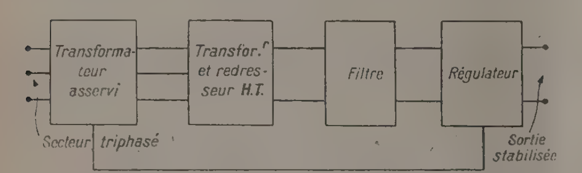


Fig. 14. — Schéma bloc du stabilisateur de Hoag.

puissance, utiliser plusieurs tubes type réception (par exemple 6 B 4 G) en série.

b. Si l'on exige une tension de sortie variable dans de grandes proportions, le schéma (*fig.* 9) généralement adopté pour les tensions moyennes, devient peu pratique : il faut, en effet, faire varier simultanément toutes les chaînes de résistances [119]. On peut alors être amené à prévoir une alimentation particulière pour l'amplificateur de commande du tube à réactance.

c. Le problème le plus grave est le couplage de l'amplificateur du signal d'erreur à la grille du tube à réactance.

Nous donnerons ci-dessous un aperçu de quelques solutions particulièrement intéressantes :

1er *exemple :* Parratt et Trischka [117] ont construit une alimentation de type à peu près classique pour 200 kV (*fig.* 13). Le perfectionnement le plus notable est l'introduction de la résistance r_g qui accroît, comme ces auteurs l'ont montré, l'effet stabilisateur par réaction sur le courant grille du tube T_3.

2e *exemple :* Hoag [114] a réalisé une alimentation stabilisée (*fig.* 14) utilisant une chaîne de tubes série type 6 B 4 G et un dispositif particulier de servo-commande qui maintient approximativement constante la chute de tension dans les tubes stabilisateurs; l'ensemble est fort complexe. La tension de sortie est réglable de 300 à 5 000 V.

3e *exemple :* Pepinsky et Jarmotz [118] utilisent un couplage à radiofréquence (*fig.* 15). Le signal d'erreur obtenu est amplifié en courant continu, puis module en amplitude un oscillateur H. F. Ce dernier est couplé par induction à un circuit redresseur; la tension détectée et filtrée polarise le tube à réactance.

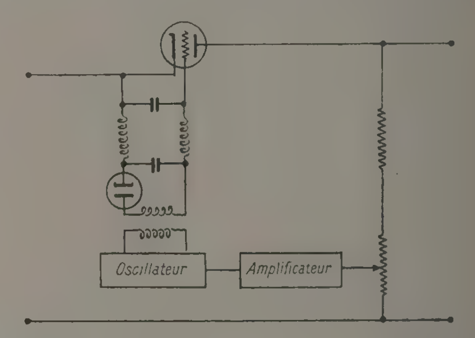


Fig. 15. — Montage de Pepinsky et Jarmotz.

Nous soulignons les propriétés très intéressantes d'un tel système, qui permet de stabiliser aussi bien les tensions positives que les tensions négatives. Son apparente complexité est amplement compensée par sa facilité de mise au point et sa commodité de réglage.

4e *exemple :* Serny [121] utilise pour l'obtention du signal d'erreur, un système de condensateurs tournants (*fig.* 16) qui permet de supprimer les chaînes potentiométriques, délicates à réaliser et

coûteuses. Le condensateur est constitué de deux armatures fixes et d'une armature tournante formée d'une plaque percée de trous. Cette dernière est portée au potentiel de référence v. L'une des armatures fixes est au potentiel zéro par l'intermédiaire de la résistance d'entrée de l'amplificateur, l'autre armature est au potentiel à stabiliser V. Soient C et c' les capacités des condensateurs formés respectivement d'une part, par les deux armatures fixes, d'autre part, par l'armature mobile et l'armature au potentiel zéro; les charges sur le condensateur sont :

$$q = CV \quad \text{et} \quad q' = c'v.$$

Si ces charges sont égales, aucun courant ne passe. L'organe de commande analogue à celui de Pepinsky et Jarmotz est disposé de manière à maintenir constamment cette égalité.

5° Nous donnons ici quelques indications bibliographiques sur les alimentations stabilisées à haute tension pour klystrons :

a. Harrison [113] donne les schémas complets de réalisation de deux alimentations stabilisées modernes pour tensions moyennes;

b. Perilhou et Caysac [119] décrivent une alimentation stabilisée de 5 000 V basée sur le schéma classique du stabilisateur à tension moyenne.

c. L'auteur [116] a réalisé une alimentation haute tension basée sur le principe de couplage inductif de Pepinsky et Jarmotz.

d. Dans les autres articles bibliographiques, on trouvera des descriptions de montages en général plus classiques et se ramenant aisément aux schémas de principe du stabilisateur à réactance série. Citons tout particulièrement l'ouvrage de Gordy [112] et l'article de Sharbaugh [122] qui décrivent en détails l'appareillage employé pour la spectroscopie ultrahertzienne.

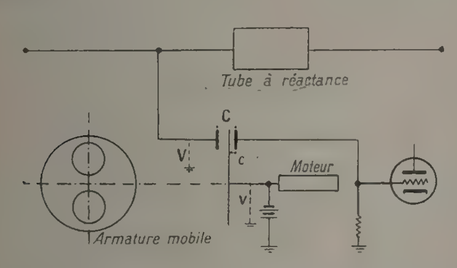


Fig. 16. — Montage à condensateur de Serny.

D. Stabilisateurs de courant. — Nous nous étendrons très peu sur cette question. Le stabilisateur de courant est identique au stabilisateur de voltage, à ceci près que la tension de comparaison n'est plus obtenue à l'aide d'un potentiomètre, mais en temps que chute ohmique dans une résistance où passe le courant à stabiliser (*fig.* 17).

Pour les détails pratiques, nous renvoyons à la bibliographie. Notons en particulier les descriptions de stabilisateur pour électroaimant de spectrographe de masse [124].

IV. **Dispositifs divers.** — Nous décrirons très brièvement dans ce chapitre des dispositifs stabilisateurs moins répandus ou existant couramment sur le marché et dont la mise au point serait trop délicate pour le laboratoire non spécialisé.

A. Stabilisateurs de courant de grande intensité. — Il est intéressant de noter la possibilité de stabiliser électroniquement la tension de sortie d'une

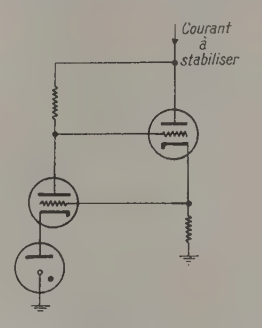


Fig. 17. — Stabilisateur de courant.

dynamo. On obtient ainsi un générateur remplaçant avantageusement une batterie d'accumulateurs beaucoup plus coûteuse et d'un emploi moins commode. Wolff et Freedman [151] ont réalisé un appareil fournissant au maximum 100 A, 250 V.

Un autre procédé consiste à utiliser de nombreux tubes en parallèle comme réactance série, mais cette méthode est peu pratique et coûteuse, lorsqu'il s'agit de stabiliser de grandes intensités.

B. Appareils a commande par amplificateur magnétique. — Le dispositif est le suivant : le signal d'erreur est amplifié selon le procédé habituel, mais l'amplificateur au lieu d'agir sur un tube à réactance, sature plus ou moins une self placée en série avec le primaire du transformateur d'alimentation. Le procédé est commode, mais engendre des harmoniques. Il est employé industriellement pour la stabilisation des secteurs alternatifs sous des formes diverses. Il semble avoir été peu utilisé au laboratoire pour la stabilisation des tensions continues, on ne le rencontre que dans certains types d'alimentations pour tubes à rayons X (*voir* cependant Henkel et Petrée [139]).

A ce type de stabilisateur, appartiennent également d'autres dispositifs plus rustiques, mais très répandus : citons le transformateur à fer saturé et les stabilisateurs à résonance.

Remarque. — Nous voudrions pour conclure attirer l'attention sur un emploi quelque peu erroné des alimentations stabilisées. Pour assurer la constance d'amplitude des oscillations d'un générateur, par exemple, on se contentera la plupart du temps de l'alimenter sous tension constante. Le problème n'est alors à peu près résolu qu'à fréquence fixe. Il est beaucoup plus intéressant de mesurer la tension de sortie du générateur à l'aide d'un voltmètre à lampes, de la comparer à une tension de référence et de commander par le signal d'erreur ainsi obtenu, la

tension d'alimentation du générateur. Burrell, Savery et Évans [133] en ont donné une bonne réalisation.

Cet exemple n'est aucunement limitatif : nous n'insisterons pas sur cette considération très importante, mais quelque peu en dehors de l'objet de cet article. Il était néanmoins essentiel de préciser ce point de vue qui semble souvent négligé.

Manuscrit reçu le 25 novembre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

I. Considérations théoriques.

[1] Abate A. — Théorie fondamentale et calcul des sources d'alimentations régulées électroniquement. *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 1945, **33**, 478.

[2] Baring J. A. — Stabilité des processus commandés. *Instruments*, U. S. A., 1952, **25**, 456-494.

[3] Bothwell F. E. — Stabilité des régulateurs de tension. *Trans. Amer. Instr. electr. Eng.*, 1950, **69**, 1430; Sur la stabilité des régulateurs de tension. *Electr. Eng.*, 1950, **69**, 1090.

[4] Gilvarry J. J. et Rutland D. F. — Note sur les paramètres de performance des stabilisateurs de tension. *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 1021; Théorie générale des stabilisateurs de tension. *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 464 et *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1950, **25**, 14; Théorie générale des stabilisateurs de courant. *Rev. Sc. Instr.*, 1952, **22**, 111 et *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1950, **25**, 8; Fonctionnement d'éléments stabilisateurs de tension avec alimentations de courant stabilisé. *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 633.

[5] Hill W. R. — Analyse du fonctionnement d'un stabilisateur de tension. *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 1945, **33**, 38; Analyse des circuits stabilisateurs de courant. *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 1945, **33**, 785.

[6] Hunt F. V. et Hickman R. W. — *Rev. Sc. Instr.*, 1939, **10**, 6.

II. Alimentations stabilisées directes.

[7] Armitage M. D. — Amélioration de la stabilisation d'un tube régulateur de tension. *Electr. Eng.*, 1952, **24**, 568.

[8] Bache H. et Benson F. A. — Caractéristiques moyennes de bruit de tubes régulateurs de tension à décharge. *Electr. Eng.*, 1952, **24**, 328; Caractéristiques en pointe de bruit de tubes régulateurs de tension à décharge. *Electr. Eng.*, 1952, **24**, 278.

[9] Benson F. A. — Étude des caractéristiques de tubes régulateurs de tension à décharge. *Electr. Eng.*, 1952, **24**, 396.

[10] Benson, Cain et Clugas. — Variations dans les caractéristiques de quelques tubes régulateurs de tension à décharge luminescents. *J. Sc. Instr.*, 1949, **26**, 399.

[11] Berg. — Détermination des paramètres optima des régulateurs de tension à tubes à remplissage gazeux. *Electronics*, 1947, **20**, 136.

[12] Brown S. C. — Caractéristiques de la décharge précorona et son utilisation comme potentiel de référence dans les stabilisateurs de tension. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1946, p. 21-28.

[13] Dunn H. C. — Utilisation correcte des tubes régulateurs au néon et à l'hélium. *Radio technicien*, 1948, **3**, 23.

[14] Grimsdell et Benson F. A. — Caractéristiques de tubes régulateurs miniature à décharge de grande stabilité. *J. Sc. Instr.*, 1952, **29**, 301.

[15] Hoyle. — Étude des circuits de régulation à tubes à décharge. *Tel. Tech.*, 1948, **7**, 46, 69 et 72.

[16] Hughes. — Stabilisation des sources d'alimentation à courant continu. *Wireless Eng.*, 1947, **24**, 224.

[17] Jurriannse T. — Un tube stabilisateur à tension aux bornes très constante. *Rev. Tech. Philips*, 1946, **8**, 276.

[18] Kirkpatrick C. M. — Caractéristiques de certains tubes régulateurs de tension. *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 1947, **35**, 485.

[19] Magnolfi. — L'emploi du stabilisateur de tension dans les oscillateurs pilotes ECO. *Radio G*, 1947, **25**, 21.

[20] Mazel. — Calcul d'un circuit de stabilisation électronique de tension avec une charge régulatrice branchée en parallèle. *Radiotekhnica S. S. S. R.*, 1949, **4**, 74.

[21] Mentzer. — Source d'alimentation régulée à plusieurs tensions. *Electronics*, 1946, **19**, 132.

[22] Miles R. C. — Projet de circuits régulateurs à tubes à gaz. *Electronics*, 1952, **25**, 206, 208 et 210.

[23] Parmentier. — La régulation des tensions à l'aide de tubes à résistance variable. *Radio Craft*, 1948, **19**, 36.

[24] Rudolph. — Sélecteurs de précision pour tubes régulateurs de tension. *Rev. Sc. Instr.*, 1950, **21**, 497.

[25] Shelton. — Tubes à décharge corona pour régulation de tension. *Electr. Eng.*, 1953, **25**, 18.

[26] Shipman C. W. — La stabilisation des tensions par les tubes à décharge gazeuse. *Radio Electron*, 1950, **21**, 33.

[27] Schumacher B. — Remarques sur le comportement des lampes à luminescence dans les montages stabilisateurs de tension. *Frequenz Dtsch.*, 1951, **5**, 121.

[28] Titterton. — Quelques caractéristiques des tubes stabilisateurs de tension à décharge luminescente. *J. Sc. Instr.*, 1949, **26**, 33.

[29] Tuppin. — Note sur l'utilisation des tubes régulateurs de tension au néon. *Toute la Radio*, 1950, n° 148, 261.

[30] Les tubes stabilisateurs de tension. *Électronique*, 1949, n° 34, 6.

[31] Tension de référence par tube stabilisé. *J. Sc. Instr.*, 1949, **26**, 245.

[32] Tubes régulateurs de tension. *Instruments*, U. S. A., 1952, **25**, 1254.

III. Alimentations stabilisées à réaction.

A. *Tensions et intensités moyennes.*

[33] Andre et Chapouilie. — Principe et réalisation d'une boîte d'alimentation stabilisée. *Mesures*, 1949, **14**, 339.

[34] Baruch. — Alimentation d'impédance de sortie nulle, *Electronics*, 1951, **24**, 242.

[35] Benson. — Stabilisateurs de tension. *Electr. Eng.*, 1949, **21**, n° 255, 155; n° 256, 200; n° 257, 243.

[36] Biguenet. — Les régulateurs électroniques de tension. *Bull. Soc. franç. Électr.*, 1950, **10**, 118.

[37] Bonfiglioli G. et Montalenti G. — Circuit électrométrique à tube alimenté par le secteur et stabilisé. *Alta freq. Ital.*, 1951, **22**, 210.

[39] Brewer. — Sources d'alimentation à tension stabilisée avec une précision parfaite. *Tel. Tech.*, 1950, **9**, 30.

[40] Bruck. — L'appareil d'alimentation stabilisée. *Funk. Ton. Dtsch.*, 1949, **3**, 224.

[41] Chrétien. — Réalisation d'une alimentation anodique stabilisée par thyratron Mazda 2050. *T. S. F. pour tous*, 1950, **26**, 53; Détermination, réalisation et essais de tension anodique stabilisée. *T. S. F. pour tous*, 1950, **26**, 177.

[42] Davis. — Source d'alimentation régulée pour tension de 0 à 300 V. *Radio News*, 1945, **34**, 38 et 151.

[43] Deimel. — Régulateur de tension utilisant des circuits électroniques. *Radio Tech. Oesterr.*, 1947, **23**, 75.

[44] Delattre. — Les régulateurs de tension à faible puissance. *Off. nation. Ét. Rech. aéronaut.*, 1948, n° 18, 79.

[45] Fabian-Frankel B. — Les sources de tension stabilisée. *Rev. tel. Electr. Argent.*, 1950, **39**, 605.

[46] Filipovich. — Stabilisation des tensions dans les dispositifs photoélectriques utilisée dans les installations industrielles de commande automatique. *Elektr. S. S. S. R.*, 1948, **3**, 15.

[47] Forster J. — Régulateur électronique. *Elektrotech. Z. Dtsch.*, 1952, **73**, 202.

[48] Geyger. — Sur les stabilisateurs e. m. de tensions continues destinées à l'alimentation des tubes électroniques. *Funk. Ton. Dtsch.*, 1948, **6**, 308.

[49] Gilloux. — Alimentations stabilisées. Dispositifs modernes. *Radio profess.*, 1948, **17**, 4.

[50] Goulding. — Un stabilisateur à tension variable utilisant une triode à cathode froide. *Electr. Eng.*, 1952, **24**, 493.

[51] Guntherh. — Stabilisations des tensions continues. *Funk. Ton. Dtsch.*, 1951, **5**, 124.

[52] Haas. — Une alimentation à tension variable. *Toute la Radio*, 1949, **141**, 15.

[53] Hartel W. — Réglage et stabilisation avec tubes à vide et thyratrons. *Phys. Verhdlg. Dtsch.*, 1952, **3**, 34.

[54] Harvison R. E. — Bloc d'alimentation. *Electr. Eng.*, 1950, **22**, 512.

[55] Hercock. — Un stabilisateur de tension pour lampe de photomètre. *J. Sc. Instr.*, 1948, **25**, 320.

[56] Kaufman. — Disposition électronique de régulation en débit variable des systèmes d'alimentation en courant continu. *Radio News*, 1950, **43**, 54.

[57] Kinsell. — Perfectionnements aux montages régulateurs de tension des sources d'alimentation en courant continu. *Radio News*, 1948, **39**, 68 et 174.

[58] Koontz-Dilatusch. — Sources d'alimentation à régulation de tension. *Electronics*, 1947, **20**, 119.

[59] Lignon. — Principe et réalisation d'une alimentation stabilisée en tension. *T. S. F. pour tous*, 1949, **25**, 241.

[60] Liot. — La stabilisation des tensions. *Télév. Fr.*, 1947, n° 31, 25 et 44.

[61] Maddock. — Méthodes et exigences de la stabilisation des tensions. *J. Sc. Instr.*, 1951, **28**, 325.

[62] Mautner. — Sources d'alimentation à tension stabilisée. *Electr. Eng.*, 1947, **66**, 894.

[63] May J. C. et Skalnik J. C. — Alimentation régulée pour polarisation. *Electronics*, 1951, **24**, 136.

[64] Moline J. — La stabilisation des sources d'alimentation en radiotechnique. *Radio*, 1947, **4**, 28; *Ibid.*, 1947, **8**, 16.

[65] Pivovarov. — Stabilisateurs électroniques de tension pour installations de télévision. *Zh. Tekh. Fiz. S.S.S.R.*, 1947, **17**, 737.

[66] Roussey. — La régulation des sources d'alimentation-régulation contre les variations du secteur. *T. S. F. pour tous*, 1949, **25**, 219.

[67] Scroggie. — Sources d'alimentation à tensions stabilisées. *Wireless World*, 1948, **54**, 453.

[68] Smith-Thienpont. — Régulation des sources d'alimentation basse tension. *Com. U. S. A.*, 1947, **27**, 22, 25 et 43.

[69] Solomon A. K. — Alimentation régularisée à basse tension. *Rev. Sc. Instr.*, 1950, **21**, 570; *Ibid.*, 1950, **21**, 789.

[70] Sowerby. — Stabilisateur de tension shunt. *Wireless World*, 1948, **54**, 200.

[71] Taeger. — Stabilisation des tensions continues. *Funk. Ton. Dtsch.*, 1950, **4**, 403.

[72] Thomas-Nook. — Méthodes de stabilisation de la tension. *J. Chem. educ. U. S. A.*, 1950, **27**, 217.

[73] Wallace R. H. — Régulateur de voltage simple et peu coûteux pour les laboratoires. *Plant Physiol.*, 1945, **20**, 295.

[74] Willmore A. P. — Régulation de tension par charge cathodique. *Electr. Eng.* 1950, **22**, 399.

[75] Alimentation compensée par la tension de chauffage. *Electronics*, 1950, **23**, 171.

[76] Amélioration de la stabilisation d'alimentation par compensation de filament. *J. Frank. Inst.*, 1950, **249**, 86.

[77] Alimentation stabilisée par les fluctuations de tension dans les filaments de ses tubes. *Radio Electr. Eng.*, 1949, **42**, 8 et 30.

[78] Un appareil d'alimentation à tension constante. *Électronique*, 1948, n° 36, 17.

A *bis. Tensions et intensités moyennes. Montages particulièrement stables.*

[79] Attree V. H. — Source de tension de précision. *Wireless Eng.*, 1952, **29**, 226.

[80] Elmore et Sands. — Electronics, experimental techniques. Mc Graw Hill Book Co, New-York, 1949.

[81] Greenwood, Holdam et Macrae. — Electronic Instruments. *M. I. T. radiation Laboratory, Series* n° 21, Mc Graw Hill, New-York, 1948.

[82] Helmes E. — Nouvelle source de tension constante de haute précision. *Elektrotech. Z. Dtsch.*, 1952, **73**, 458.

[83] Houe J. — Régulateurs de tension à large gamme. *Electronics*, 1951, **24**, 202, 204, 206, 208 et 210.

[84] Lidenhovius et Ginia. — Un appareil d'alimentation à courant continu à haute tension stabilisée. *Rev. Tech. Philips*, 1941, **6**, 2 et 54.

[85] Poppel-Baum. — Redresseur stabilisé à potentiomètre électronique. *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 407.

[86] Senett et Pierce. — Alimentation à tension stabilisée exceptionnellement stable pour tubes électromètres. *Rev. Sc. Instr.*, 1952, **23**, 534.

[87] Strait-Buechner. — Stabilisateur de tension utilisant une cellule photoélectrique comme impédance d'entrée. *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 783.

[88] Sulzer P. G. — Régulateur de tension électronique stable. *Electronics*, 1950, **23**, 162, 166, 170, 174 et 179.

[89] Vance A. W. et Shumard C. C. — Alimentations stabilisées très stables. *Electronics*, 1951, **24**, 109.

[90] Zemel'mann M. A. — Méthode de stabilisation précise d'une tension continue. *Elektritchestvo S. S. S. R.*, 1952, n° 8, 74.

B. *Tensions élevées, faibles intensités.*

[91] Anderson. — Système d'alimentation stabilisée 500-50 000 V. *Proc. nat. Electr. Conf.*, 1948, **4**, 313.

[92] Bjorklund. — Alimentation stabilisée haute tension à ronflement faible, dérive minimum. *Ark. Fys. Sverige*, 1952, **5**, 112.

[93] Chassat. — L'alimentation en haute tension des tubes de télévision. *Télév. Fr.*, 1950, n° 55, 33.

[94] Gurewitsch-Noble. — Production de courant continu stabilisé à haute tension. *Gen. Electr. Rev.*, 1945, **48**, 46.

[94 *bis*] Higinbotham W. A. — Alimentation H. T. stabilisée de précision. *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 429.

[95] Mac Leod. — Alimentation haute fréquence et à très haute tension. *J. Tel. Soc.*, 1948, **5**, 201.

[96] Plymale et Hansen. — Circuit stabilisé pour photomultiplicateur. *Electronics*, 1950, **23**, 102.

[97] Rainwater. — Un circuit stabilisé pour jauge d'ionisation avec voltmètre à tube à vide. *Rev. Sc. Instr.*, 1942, **13**, 118.

[98] Reilley-Bender. — Alimentation à haute fréquence. *Rev. Sc. Instr.*, 1952, **23**, 572.

[99] Spellmann. — Stabilisation d'une source de courant continu à 30 000 V. *Radio Electr. Eng.*, 1949, **41**, 16.

[100] Sulzer. — Alimentation haute tension à résonance série. *Electronics*, 1952, **25**, 156.

[101] TEMPLETON. — Alimentation haute tension très stable. *New Zeal J. Sc. Technol.*, 1951, **33**, 218.
[102] THOMAS. — Sources haute fréquence pour l'alimentation des compteurs Geiger-Müller. *Electronics*, 1948, **21**, 100.
[103] VAN DORSTEN. — Stabilisation de la tension accélératrice d'un microscope électronique. *Rev. Tech. Philips*, 1948, **10**, 137.
[104] VASTEL. — Sources modernes à haute tension sous faible débit. *Ann. Radioélectr. Fr.*, 1951, **6**, 84.
[105] WALKER. — Multiplicateurs de tension à redresseurs secs pour alimentation H. T. de récepteurs de télévision. *J. Tel. Soc.*, 1949, **5**, 311.
[106] WOUK. — Source d'alimentation haute tension portative. *Electronics*, 1949, **22**, 108.
[107] Alimentation haute tension de 25 kV. *Radiotechnik Oesterr*, 1949, **25**, 163.
[108] Redresseur à grande gamme de tension. *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 375.

C. *Alimentations haute tension, forte intensité.*

[109] ALLEN-ALMQUIST, DEWAN et PEPPER. — Alimentation haute tension de 200 kV pour accélération de H_3 et He_3. *Canadian J. Phys.*, 1951, **29**, 557.
[110] BENOIT. — *Thèse*, Paris, 1945.
[111] DEWAN. — Stabilisateur de tension pour un accélérateur à 200 kV. *Rev. Sc. Instr.*, 1950, **21**, 771.
[112] GORDY. — Microwave Spectroscopy. Wiley and Sons, New-York, 1953.
[113] HARRISON. — Circuits de klystrons. *Electronics*, 1952, **25**, 148.
[114] HOAG. — Source d'alimentation pour appareillage de microondes (300-5 000 V). *Electronics*, 1947, **20**, 110.
[115] LE BOT et LE MONTAGNER. — Alimentations stabilisées pour klystrons haute tension. *Bull. Soc. Sc. Bretagne*, 1951, t. XXVI.
[116] MEVEL J. — Alimentation stabilisée haute tension. Application aux klystrons millimétriques. A paraître au *J. Physique Rad.*
[117] PARRATT et TRISCHKA. — Un stabilisateur électronique de tension pour 1 à 50 kV et 20 à 500 mA. *Rev. Sc. Instr.*, 1942, **13**, 17.
[118] PEPINSKY et JARMOTZ. — Stabilisateur haute tension à couplage inductif. *Rev. Sc. Instr.*, 1948, **19**, 247. *Voir* également GUENTHER, SCHWARTZ et EARL BYELY. — *Rev. Sc. Instr.*, 1948, **19**, 273.
[119] PERILHOU et CAYSSAC. — Une alimentation stabilisée pour 5 000 V, 50 mA. *Rev. Tech. Philips*, 1952, **13**, 302.
[120] RICAMO. — Alimentation stabilisée pour tensions de 600 à 1 800 V. *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 795.
[121] SERNY. — Étude d'un stabilisateur permettant la régulation des hautes tensions continues. *Rev. Gen. Electr.*, 1952, 61, 411; *Thèse d'Ing. Doct.*, Toulouse, 1950.
[122] SHARBAUGH. — Projet et construction d'un spectrographe à effet Stark pour microondes. *Rev. Sc. Instr.*, 1950, **21**, 120 et 135.

D. *Stabilisateur de courant.*

[123] CARO-PARRY. — Une alimentation stabilisée de 100 A. *J. Sc. Instr.*, 1949, **26**, 374.
[124] DUCKWORTH. — Grand spectrographe de masse du type Dempster à double focalisation. *Rev. Sc. Instr.*, 1950, **1**, 54.
[125] GODEFROY A. — Réalisation d'un système d'alimentation à courant constant. *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1703.
[126] NYGARD J. C. — Régulateur de courant pour électroaimant. *Electronics*, 1951, **24**, 122.
[127] SCHUTTEN J. — Stabilisateur de courant électronique pour électroaimant. *Appl. Sc. Resc. B.* (Netherl.), 1952, **2**, 249.
[128] SOMMERS-WEISS et HALPERN. — Stabilisateur de courant pour électroaimant. *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 612.
[129] VANCE W. A. et SHUMARD C. C. — Stabilisateur de 1 600 A pour alimentation filament. *Electronics*, 1952, **25**, 122.
[130] VAN SCOYOG et SCHULZ. — Stabilisateurs d'intensité. *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 1944, **32**, 415.
[131] VERSTER. — Régulateur électronique de courant. *Appl. Sc. Res. B.* (Netherl.), 1950, **1**, 358.
[132] WAUGH et SCHOOLERY. — Régulateur linéaire de courant. *Rev. Sc. Instr.*, 1952, **23**, 441.

IV. **Dispositifs divers.**

[133] BURRELL, SAVERY et EVANS. — Générateurs de signaux pour alignements pour 5-35 et 32-82 Mc/s comportant un système oscilloscopique. *J. Inst. Electr. Eng.*, Part III, 1946, p. 1352.
[134] CLAPP C. W. — La régulation en courant alternatif à l'aide d'un amplificateur buck-boost. *Electronics*, 1950, **23**, 99.
[135] COLLINGE B. et MARSHAM T. M. — Stabilisateur à courant alternatif. *J. Sc. Instr.*, 1951, **28**, 374.
[136] COOTER I. L. et WENNER F. — Tube à vide compensateur pour tension alternative. *Bur. Stand. J. Research*, 1940, **25**, 41.
[137] DION. — L'application des amplificateurs magnétiques aux problèmes de la régulation de tension. *Bull. Soc. franç. Électr.*, 1950, **10**, 115.
[138] HARRIS L. D. — Régulateur électronique de tension alternative. *Electronics*, 1946, **19**, 150.
[139] HENKEL et PETRÉE. — Alimentation haute tension stabilisée pour analyseur électrostatique. *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 729.
[140] HOEPELMAN J. D. et SCHUTTEN J. — Stabilisateur électronique à courant alternatif de 3 kVA. *Appl. Sc. Res. B.* (Nether..), 1951, **2**, 361.
[141] LE BLAN L. — Régulateur de tension alternative efficace. *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 643.
[142] LECOLAZET. — Stabilisateur électronique à faible constante de temps de la tension du secteur alternatif. *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, 527.
[143] MAK. — Stabilisateur de tension alternative et de forme d'onde. *J. Brit. Inst. Rad. Eng.*, 1948, **8**, 192.
[144] MARTIN D. J. R. et MADDOCK A. J. — Stabilisateur de tension alternative de faible puissance. *J. Sc. Instr.*, 1951, **28**, 163.
[145] PATCHETT G. N. — Stabilisateurs de tension de précision pour courant alternatif. *Proc. Inst. Electr. Eng.*, Part II, 1950, **97**, 529; *Electr. Eng.*, 1950, **22**, 499.
[146] PIVOVAROV. — Sur la théorie du stabilisateur de tension à résonance ferromagnétique. *Automat. Telem. S. S. S. R.*, 1949, **10**, 238.
[147] RICHARDS J. C. S. — Alimentation stabilisée à courant alternatif pour lampes et filament. *J. Sc. Instr.*, 1951, **28**, 333.
[148] TAEGER. — Calcul préliminaire des stabilisateurs magnétiques de tension. *Funk. Ton. Dtsch.*, 1949, **3**, 429.
[149] TAGLIAFERRI G. et TERRA L. — Un stabilisateur électronique de tensions alternatives. *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 690.
[150] UTTAL J. A. — Stabilisateurs de tension. *Électr. Ind.*, 1945, **4**, 90, 150, 154 et 158.
[151] WOLFF J. R. et FREEDMAN M. S. — Commande d'un générateur de grande intensité, à grande gamme de variation continue. *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 736.

LETTRES A LA RÉDACTION

COMPARAISON DES COMPOSÉS DE LA FAMILLE DE MoS_2 (STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET ÉLECTRIQUES)

Par J. LAGRENAUDIE,

Laboratoire de Physique
de l'École Normale Supérieure, Paris.

Une étude effectuée à l'École Normale Supérieure (Physique) sur MoS_2 (naturel ou artificiel), WS_2 et ReS_2 (artificiels), à montré, conformément aux résultats indiqués dans le tableau joint, que les trois corps sont à peu près identiques pour l'énergie d'activation optique (seuil photovoltaïque, dans les trois cas), la constante diélectrique et la structure cristalline (en forme et en dimension). Le potentiel cristallin a la même forme dans les trois composés, dont les différences ne résideraient que dans les sous-couches des trois ions Mo_4^+, W_4^+, Re_4^+, comme l'ont montré des recherches magnétiques [2]. C'est une différence avec le cas de Ge et AsGa, par exemple, qui sont isomorphes mais non homologues.

	MoS_2.	MoS_2 naturel ou artificiel.	WS_2 artificiel.	ReS_2 artificiel.
Forme	Lames naturelles	Poudre ou pastilles	Poudre, dépôts sur verre, ou pastilles	
Énergie optique (photovoltaïcité) (eV)	1,1	1,1	1,1	1,1
Énergie thermique (intrinsèque) [4] (eV)	1,45 (mesurée parallèlement aux lames)	–	–	–
Énergies d'impuretés (entre +20 et −196° C) (eV)	0,5 et 0,12 (Type p) [7]	–	0,04; 0,11; 0,18 (Type p)	0,11; 0,16; 0,32; 0,50; 0,68; 0,80 (Type n)
Mobilité Hall (sur pastille comprimée)	–	–	~ 1,7 cm^2/v-s (Type p)	–
Absorption optique	Croît rapidement entre 1,1 et 0,8 μ	–	Seuil d'absorption flou vers 1 μ (mesuré sur dépôts minces)	
Constante diélectrique (à −196° C)	7,6 (normalement aux lames)	7,4 (pastille)	–	7,8 (pastille)
Structure cristalline	Système hexagonal feuilleté : $a = 3,15$; $c = 12,30$ Å [6]		$a = 3,18$; $c = 12,50$ Å [6]	$a = 3,14$; $c = 12,20$ Å

De plus, MoS_2 semble isotrope au point de vue diélectrique, mais l'écart est relativement élevé entre énergies d'activation optique et thermique, ce qui s'expliquerait par un profil anormal des bandes d'énergie, comme on l'a proposé dans le cas de PbS [5]; la grande anisotropie de la masse effective des porteurs (Dey, 1944) suggère un fort allongement des surfaces équiénergétiques dans l'espace des moments.

La photoconductivité dans les trois composés, se prolonge, parfois, au delà de 1,1 μ, mais seulement par effet d'impuretés; la chute rapide du rendement quantique du côté des courts λ, s'explique par une croissance rapide de l'absorption du côté bleu, d'où une plus grande concentration des porteurs en surface, et diminution de la durée de vie (recombinaison bimoléculaire en volume, comme on l'a proposé pour CdS [9], ou même en surface); de même, certaines anomalies (renversement du sens) de la photovoltaïcité, s'expliquent par des barrières *n-p* de sens différents, à plus ou moins grande profondeur. Des barrières interfeuillets dans MoS_2 naturel, expliquent les effets redresseurs sur faces clivées, et l'écart entre énergies thermiques selon effet Hall ou conductivité, dans le sens transversal [3], dans le domaine extrinsèque.

En étudiant par chauffage sous H_2, ReS_2 en pastilles comprimées, on trouve une augmentation temporaire de résistance, au chauffage; l'anomalie est moins marquée au refroidissement (énergie d'activation moyenne 0,55 eV, pour la conductivité en

fonction de T); la résistance augmente brusquement en fin d'opération, quand on remplace H_2 par l'air. Cet effet est à rapprocher de ceux observés sur WS_2 par Friz (absorption ou adsorption d'hydrogène)..

Dans MoS_2 naturel, les feuillets sont indépendants, avec impuretés adsorbées réparties au hasard [8], [10].

L'étroite homologie des trois composés cités serait à étendre, éventuellement à S_2Tc.

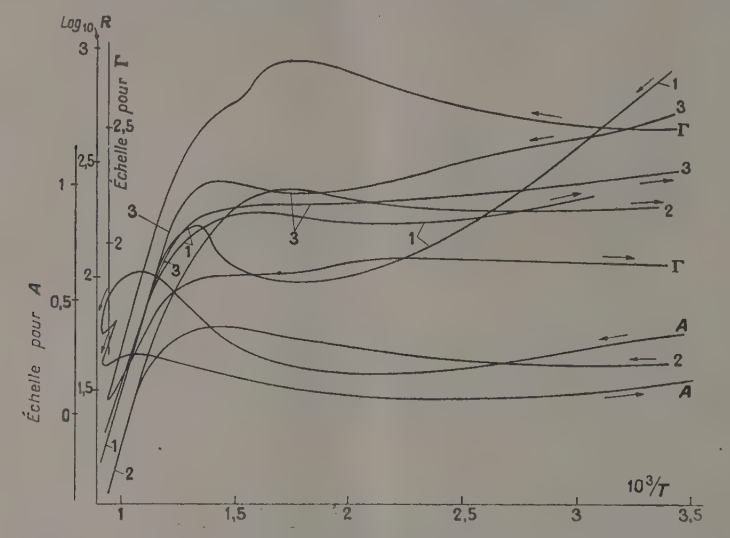


Fig. 1. — Loi donnant R en fonction de T pour MoS_2, lames naturelles (mesures avec sondes).

Je remercie M. le Professeur Rocard, directeur du Laboratoire de Physique, E.N.S., ainsi que le Professeur Wyart, et M. Delbord, directeur du Service I.R.T. au C.N.E.T.

Manuscrit reçu le 25 janvier 1954.

[1] TIEDE et LEMKE. — *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1938, **71**, 582.
[2] DUTTA. — *Indian J. Phys.*, 1945, **18**, 249; 1945, **19**, 225; 1949, **23**, 131.
[3] DEY. — *Proc. Nat. Ac. Sc.*, India, 1944, **14**, 2A, 47.
[4] MANSFIELD et SALAM. — *Proc. Phys. Soc.* (G. B.), 1953, **66**, B.
[5] SMITH. — Advances in Physics, juil. 1953.
[6] WYCKHOFF. — Crystal Structures.
[7] REGNAULT et al. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 31.
[8] AIGRAIN et DUGAS. — *Z. Elektrochemie*, 1952, **56**, 363.
[9] FASSBENDER. — *Ann. Physik*, 1949, **5**.
[10] KAINUMA et UYEDA. — *J. Phys. Soc.*, Japan, 1950, **5**, 199.

SUR LA POSSIBILITÉ D'ORIENTER LES NOYAUX ATOMIQUES DANS LES MÉTAUX PAR L'ABSORPTION PARAMAGNÉTIQUE DES ULTRASONS

Par Alfred KASTLER,

Laboratoire de Physique
de l'École Normale Supérieure, Paris.

Overhauser [1] a montré que la résonance paramagnétique des électrons de conduction dans les métaux entraîne une polarisation des spins nucléaires qui peut devenir très importante lorsque la température est basse et lorsque le champ magnétique de haute fréquence est suffisamment intense pour saturer la résonance électronique. Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement en montrant que l'application de la résonance électronique produit une augmentation du signal de résonance nucléaire [2]. La polarisation des spins nucléaires est due à un effet de relaxation particulier aux métaux, effet qui provient du couplage entre les spins nucléaires et les spins des électrons de conduction [3]. La saturation de la résonance électronique n'est possible que dans les métaux à l'état de poudre fine [4] à cause des effets d'induction qui s'opposent à la pénétration des ondes électromagnétiques à l'intérieur des métaux massifs.

Mais l'effet de relaxation mentionné entre en jeu lorsque la température de spin des électrons est augmentée par une cause quelconque et vient à différer de la température du réseau qui règle la distribution de Fermi. Altschuler, développant une idée de Zavoisky, a montré que le phénomène d'absorption paramagnétique des ultrasons [5] doit entraîner lui aussi une augmentation de la température de spin des électrons. Le rapprochement des prédictions d'Overhauser avec celles d'Altschuler suggère donc que l'excitation ultrasonore des métaux placés dans un champ magnétique d'intensité convenable peut provoquer une polarisation des spins nucléaires. Comme les ondes ultrasonores pénètrent facilement à l'intérieur des métaux massifs il peut en résulter une simplification de la technique expérimentale.

Manuscrit reçu le 20 janvier 1954.

[1] OVERHAUSER A. W. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 411.

[2] CARVER T. R. et SLICHTER C. P. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 212.
[3] OVERHAUSER A. W. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 689.
[4] GRISWOLD, KIP et KITTEL. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 951.
[5] ALTSCHULER S. A. — *Doklady Akad. Naouk* S.S.S.R., 1952, **85**, 1235.
Voir aussi KOZYREV B. M. — *J. Chimie Phys.*, 1954, à paraître.

VITESSE DES ULTRASONS DANS LE MÉTHANE SOUS PRESSION

Par MM. J. NOURY et A. LACAM,
Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue.

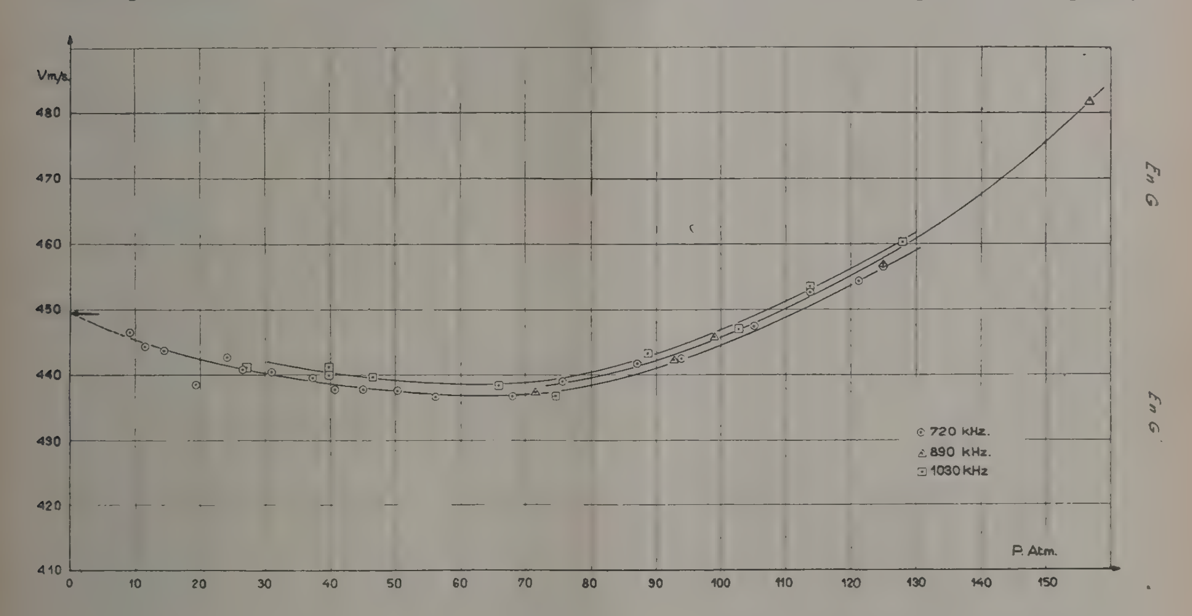
Dans le but d'un raccordement avec des travaux antérieurs sous pressions élevées [1] des mesures de la vitesse des ondes ultrasonores dans le méthane ont été effectuées pour des pressions comprises entre 10 et 150 atm.

Comme précédemment, la méthode est celle de la diffraction de la lumière, le gaz étant dans les mêmes conditions de pureté. Les fréquences ultrasonores utilisées sont de 720, 890 et 1030 kHz. Les expériences ont été faites à la température de 25°, maintenue constante au 1/100e de degré. Chacune des mesures a été effectuée après une attente de plusieurs heures de manière à assurer l'uniformité de la température.

Les variations de la vitesse en fonction de la pression sont représentées par la figure ci-contre (en abscisse sont portées les valeurs de la pression lues sur l'appareil de mesure; la valeur zéro correspondant à la pression atmosphérique). On remarque un minimum de la vitesse aux environs de 65 atm.

Comme nous l'avons déjà observé pour l'éthane [2], [3], les courbes obtenues à des fréquences différentes sont très rapprochées et pratiquement dans le domaine de précision qui est d'environ 1 pour 100. La position relative des courbes semble indiquer cependant une très légère dispersion en accord avec les données existantes relatives aux gaz polyatomiques sous faibles pressions.

Sur la figure, la flèche indique la vitesse dans le méthane ramenée à 25°, sous pression atmosphérique.



Nos courbes extrapolées tendent vers cette valeur.

En raison de l'absorption aux fréquences élevées, il nous a été impossible d'opérer au delà de 1030 kHz.

Manuscrit reçu le 23 janvier 1954.

[1] LACAM A. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 426-427.
[2] LACAM A. et NOURY J. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 272-273.
[3] NOURY J. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 348-349.
[4] BERGMANN L. — *Ultrasonics*, p. 151.

SUR LE CRITÈRE « D'IDÉALITÉ » DE DIAGRAMMES THERMIQUES

Par G. PETIT.
Laboratoire de Physique-Enseignement (Sorbonne).

Cette lettre a pour but de publier quelques réflexions suggérées par la si intéressante discussion soulevée par M. Doucet dans ce même *Journal* [1] ayant trait aux critères d'idéalité, en particulier le critère cryométrique.

a. Si nous plaçons un électrolyte fort dans un

électrolyte fort, nous pouvons avoir une solution « parfaite », c'est-à-dire idéale dans un très vaste intervalle de température, et dont la non-idéalité ne pourrait pratiquement provenir que de l'entropie de forme et de dimensions (compte non tenu d'un léger caractère covalentiel si l'on adopte les vues de Pauling), mais, cela n'empêche pas d'admettre l'existance de solutions « régulières » par dissolution d'un électrolyte fort dans un non-électrolyte si la solution est portée à une température suffisamment élevée, le caractère idéal n'existant que dans une zone plus restreinte de température.

(De ce point de vue il est possible que des cryoscopies à très basse température puissent confirmer la théorie de Bjerrum).

En particulier, le nitrate de potassium peut, à température assez élevée, donner une solution idéale, par exemple avec le nitrate d'argent, mais non en solution aqueuse simple alors qu'il en donnera une en milieu électrolyte fort aussi bien à la température ordinaire qu'à basse ou haute température.

b. Quant à l'influence de la forme, elle n'intervient pas en solution *diluée*, du moins dans les cas étudiés au laboratoire [3].

C'est ainsi que TiO_2 donne une solution idéale dans la cryolithe [2]; or cet oxyde a une forme nettement différente des particules issues de ce solvant. Il est en effet rectiligne, alors que si l'on admet la structure (2)

$$[F_6Al]^{-3}Na^{3+} \rightleftharpoons F_3Al + 3F^- + 3Na^+$$

on voit que l'ion complexe est octaédrique, F_3Al a la forme d'un triangle équilatéral, les ions simples étant évidemment sphériques. Or, cette pluralité de stéréostructures telle qu'elle est donnée par la théorie des valences dirigées ne se discerne pas en solution *diluée*, ce qui ne signifie pas qu'elle n'intervienne pas en solution concentrée.

Par contre, cette entropie de forme doit jouer un rôle plus accentué en chimie organique où les stéréostructures et les dimensions peuvent être très différentes.

c. Il est naturellement préférable de déterminer l'idéalité sur une solution concentrée, mais celle-ci n'est rencontrée que dans des cas assez rares, la non-idéalité étant alors une résultante complexe de facteurs malaisément discriminables. En toute rigueur, en solution très concentrée, une interaction ne peut être étudiée que par dissolution dans un solvant ne possédant avec le corps dissous que ce type d'interaction à l'état non commun, les autres propriétés étant identiques.

Pratiquement ceci étant difficile à trouver il faut simplifier le problème en diluant.

En dernière analyse la difficulté cryométrique tient dans le choix du solvant (qui apportera toujours lui-même d'ailleurs un facteur propre de solvatation), et dans la création d'une gamme de ces solvants, de types comparables, englobant une large zone de température.

Ces discussions ont, en tout cas, le mérite de mettre en relief l'extrême difficulté des études cryométriques et leur intérêt dans les investigations sur la structure des états liquides complexes.

Remarque. — Au sujet de la structure de la cryolithe fondue, le critère de Mlle Sutra [4] donne comme structure

$$[F_6Al]^{\equiv}Na_3^+.$$

Il n'y aurait donc que peu ou pas de F_3Al dans le milieu.

Manuscrit reçu le 2 février 1954.

[1] Doucet Y. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 733.
[2] Rolin M. — *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1951.
[3] Petit G. — *Rev. gén. Sc.*, 1951, **58**, 324.
[4] Sutra Mlle. — *Colloque d'Électrolyse du C.N.R.S.*, Paris, 1952.

SUR LES LIMITES D'APPLICATION DE LA LOI DE RAOULT AUX SOLUTIONS IDÉALES DILUÉES

Par MM. Y. Doucet et G. Petit.

Dans une récente « Lettre à la Rédaction » [1], l'un d'entre nous à eu l'occasion de préciser le critère mathématique d'une solution idéale, qui est la loi de Schröder-Van Laar.

En solution diluée, nous pouvons prendre un développement en série du logarithme, limité au terme qui est plus faible que l'erreur expérimentale.

C'est (pour une molarité $\leq 0,1$) pratiquement le second. Il s'écrit, d'après Haase [2] et Doucet [1],

$$\varepsilon = \left[\frac{\nu\lambda}{T_0} + \frac{M}{1\,000}\left(1 - \frac{n}{2\nu}\right)\right] m,$$

λ étant la constante cryoscopique;
ν, le nombre de particules du corps dissous non communes avec le solvant;
T_0, la température absolue de fusion du solvant pur;
M, la masse molaire du solvant;
m, la molarité du corps dissous;
n, étant égal si l'on admet qu'il n'y a aucune particule commune entre le solvant et le sel dissous à

$$2\nu - \frac{\nu^2}{\nu_b} \qquad (\nu_b = \text{nombre de particules du solvant}).$$

On a, par exemple, pour des sels fondus à haute température, le tableau suivant obtenu, en admettant une molarité maximum de 1/10e et une valeur de ν égale à 4.

Nom du solvant.	λ.	M.	T_0 obs.	$\frac{n}{2\nu}$.	ε (pour 100).
Cryolithe [3]	40	120	1 281	1/4	1,8
Borate de lithium [4]	15	50	1 113	1	1
Chlorure de sodium [5].	20	88,5	1 071	1	1,4

Si l'on admet avec Zarzycki [4] une erreur minimum de 2 pour 100, on constate la légitimité, dans ces cas, de son omission.

Il existe donc une zone de dilution où la loi limite de Raoult est pratiquement vérifiée pour une solution idéale. C'est dans cette zone que l'on observe des chutes de courbes cryoscopiques qui ne peuvent,

semble-t-il, s'expliquer que par une application de la théorie d'Arrhénius [6], en tout cas ne se représenter que par la symbolique mathématique classique qui en est issue.

Il n'en est pas moins exact, et les auteurs sont absolument d'accord, que le critère d'idéalité dans le cas général de solutions de concentrations *quelconques* est la loi de Van Laar.

Il n'y a donc pas désaccord entre la « Lettre à la Rédaction » de M. G. Petit [7] et celle de M. Doucet [1], le premier utilisant une méthode cryométrique dans des solutions diluées, le second la même méthode pour une étude fine de diagrammes thermiques.

Ajoutons que nous sommes de plus entièrement d'accord pour suggérer l'adoption systématique non point des molarités, mais des « fractions molaires » qu'il serait peut être plus exact d'appeler des « fractions particulaires ».

Manuscrit reçu le 2 février 1954.

[1] Doucet Y. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 733.
[2] Haase. — *Z. Naturf.*, 1953, **8a**, 380.
[3] Rolin. — *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1951.
Petit G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1555.
[4] Zarzycki. — *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1953.
[5] Petit G. et Bourlange M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 457.
[6] Petit G. — *Rev. gén. Sc.*, 1951, **58**, 324.
[7] Petit G. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 548.

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES OPTIQUES D'UNE LAME MÉTALLIQUE OPAQUE, A L'AIDE DE MESURES GONIOPHOTOMÉTRIQUES

Par F. Abelès et Mlle S. Creignou,
Institut d'Optique.

Nous avons indiqué il y a quelque temps une méthode nouvelle permettant de déterminer les paramètres optiques d'une substance absorbante par des mesures photométriques [1]. Cette méthode a été appliquée à l'étude d'une lame de chrome opaque préparée par évaporation sous vide. L'appareil utilisé était un goniophotomètre qui a déjà été décrit [2] Les mesures ont été faites en lumière monochromatique ($\lambda = 546$ mμ). Voici les valeurs des facteurs de réflexion que nous avons mesurés ($R_\perp$ et $R_\parallel$ désignent les facteurs de réflexion pour une vibration incidente respectivement perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence tandis que φ représente l'angle d'incidence).

φ	0°	10°	20°	30°	35°	40°	45°
$R_\perp$	0,431	0,432	0,450	0,481	0,506	0,523	0,550
$R_\parallel$	0,431	0,430	0,412	0,380	0,362	0,336$_5$	0,304

φ	50°	55°	60°	65°	70°	75°	78°
$R_\perp$	0,583$_5$	0,615	0,660	0,704	0,751	0,806$_5$	–
$R_\parallel$	0,273	0,241	0,205	0,170	0,144	0,139	0,164

Nous avons déterminé la valeur de « l'indice de réfraction complexe » du métal *n-ik* à partir des valeurs de $R_\perp$ et $R_\parallel$ mesurées pour $\varphi = 60$, 65, 70 et 75°.

Les résultats obtenus sont les suivants :

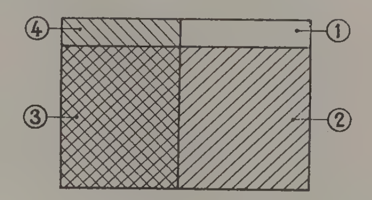
φ	60°	65°	70°	75°
n	2,52	2,48$_5$	2,43	2,50$_5$
k	2,31	2,31	2,28	2,30

Ceci nous conduit à adopter comme valeurs moyennes : $n = 2,49$; $k = 2,30$. Avec ces valeurs nous avons recalculé $R_\perp$ et $R_\parallel$ pour quelques incidences. Voici les résultats du calcul :

φ	0°	30°	45°	60°	75°
$R_\perp$	0,430	0,483	0,552$_5$	0,659	0,806
$R_\parallel$	0,430	0,377	0,305	0,204	0,139

L'accord avec les valeurs trouvées expérimentalement est excellent, les écarts ne dépassant jamais trois unités de la troisième décimale.

On sait [3] que, pour $\varphi = 45°$, la théorie conduit



à prévoir que $(R_\perp)^2 = R_\parallel$. Dans notre cas, puisque $R_\perp = 0,550$, $(R_\perp)^2 = 0,302_5$, tandis que $R_\parallel = 0,304$. L'accord est encore très bon.

Pour $\varphi < 60°$, la détermination de n et k par notre méthode est très malaisée. En effet, au voisinage de $\varphi = 45°$, la relation que nous venons de signaler rend cette détermination impossible et au voisinage de $\varphi = 0°$, $R_\perp$ et $R_\parallel$ sont trop rapprochés.

Nous avons mesuré aussi, sur un interféromètre construit d'après les plans de M. Françon [4], le déphasage que subit une onde plane par réflexion sur la lame de chrome, ainsi que l'épaisseur de cette lame (mesures pour une incidence quasi normale, $\varphi < 10°$). Pour cela nous avons évaporé sur une moitié de la lame de chrome une couche opaque d'aluminium. La lame avait l'aspect suivant (1), verre nu; (2), chrome; (3), chrome recouvert d'aluminium; (4), aluminium. Le déphasage entre les plages 3 et 4 nous a permis de déterminer l'épaisseur mécanique de la lame de chrome, qui était de 184 mμ. Le déphasage entre les plages 1 et 2 était dû à la réflexion métallique et à l'épaisseur de la lame de chrome. Compte tenu de la valeur obtenue pour cette dernière, nous avons obtenu le déphasage δ à la réflexion sur chrome, $\delta = -30,6$ grades. La valeur de δ calculée avec

$$n = 2,49 \quad \text{et} \quad k = 2,3$$

est

$$\delta_{\text{calc}} = -26,3 \text{ grades.}$$

L'accord est excellent; l'écart entre les deux valeurs de δ étant de 4 grades ou $\frac{\lambda}{100}$.

On constate ainsi que la lame de chrome étudiée

ne présentait pas d'anisotropie perceptible. D'autre part, il est probable, d'après la valeur de δ mesurée, qu'il n'y a pas eu « affaissement » de la lame de chrome lorsqu'elle a été recouverte d'aluminium.

Manuscrit reçu le 9 février 1954.

[1] ABELÈS F. — *Rev. d'Optique*, 1952, **31**, 127.
[2] ABELÈS F. et MILLECAMPS M. — Article à paraître dans *Optica Acta*.
[3] ABELÈS F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1942.
[4] FRANÇON M. — *Rev. d'Optique*, 1953, **32**, 349.

SUR UN PROCÉDÉ PERMETTANT D'ACCROITRE LA HAUTEUR DE LA ZONE SENSIBLE D'UNE CHAMBRE A DIFFUSION

Par A. ROGOZINSKI,

Laboratoire de Physique cosmique
de l'Institut d'Astrophysique, Paris.

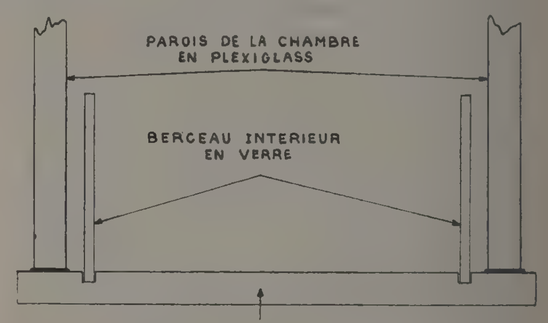
Dans une chambre à diffusion rectangulaire, comme par exemple dans celle décrite récemment [1], la hauteur *h* de la zone sensible n'excède pas 20 à 30 mm dans les meilleures conditions de fonctionnement de l'appareil. Étant donné qu'une telle hauteur peut s'avérer insuffisante dans de nombreuses recherches concernant la Physique nucléaire ou le rayonnement cosmique, nous avons cherché à l'accroître sans, toutefois, modifier profondément la structure si simple de la chambre.

Le procédé qui nous a permis de réaliser un accroissement notable de la zone sensible, tout en assurant une excellente qualité des trajectoires qui s'y forment, a consisté à disposer à l'intérieur de la chambre et près de ses parois un berceau en matière faiblement conductrice de la chaleur.

Après avoir essayé différents matériaux, nous avons obtenu les meilleurs résultats avec un berceau en verre d'une dizaine de centimètres de hauteur et de 2-3 mm d'épaisseur, engagé dans des rainures pratiquées sur une profondeur de 3 mm dans la plaque froide de la chambre (*figure*). Les rainures sont remplies d'alcool afin d'assurer un bon contact thermique entre le berceau et la plaque.

Le berceau a pour rôle, d'une part, de soustraire dans une large mesure le volume sensible de la chambre à l'influence thermique de ses parois et, d'autre part, de favoriser dans la région qu'il délimite l'établissement d'un gradient de température moins accentué que dans une chambre normale. On parvient de cette façon à étaler la même chute de température sur une zone plus grande et à réaliser ainsi l'accroissement cherché de *h*. Par ailleurs, grâce à sa propriété d'écran thermique, le berceau permet de chauffer les parois extérieures de la chambre pour en faire disparaître le givre dont elles se couvrent et qui rend souven- impossible toute photographie des trajectoires.

On obtient un effet optimum, en maintenant la température T_s de la plaque supérieure autour de + 20° C et celle de la plaque du fond entre — 60° et — 55° C. La hauteur de la zone sensible ainsi obtenue atteint 5-6 cm pour les électrons et plus de 6 cm pour les particules lourdes. Il est possible d'obtenir des haut teurs sensibles encore plus grandes en augmentant la valeur de T_s, mais ceci a pour effet de rendre les trajectoires trop diffuses. Par contre, en diminuant T_s jusqu'à environ + 10° C, on réduit la zone sensible, mais les trajectoires deviennent alors d'une finesse remarquable et présentent, de plus, une vitesse de chute très lente. Nous avons pu observer dans ces conditions des trajectoires de particules α conservant une cohérence parfaite pendant une dizaine de secondes. Pour des températures T_s encore plus basses, on observe un effet prononcé de discrimination entre différentes particules, car, par suite de l'insuffisance du flux de vapeur (d'alcool méthylique) qui traverse la zone sensible, les trajectoires des



électrons cessent d'y être perceptibles; seules les particules α donnent encore des trajectoires, qui sont, celles-ci, d'une grande finesse.

Il convient enfin de signaler l'absence presque totale de tourbillons dans une chambre munie d'un berceau en verre.

Manuscrit reçu le 12 février 1954.

[1] VOISIN A. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 459. Depuis cette publication, la chambre à fait l'objet d'un certain nombre de perfectionnements, qui seront décrits dans un travail ultérieur.

COMMUNICATIONS

A LA

RÉUNION INTERNATIONALE DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

Paris, 29 *juin*-3 *juillet* 1953

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, AVRIL 1954, PAGE 305.

LES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE ET LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DE LA PHÉNOLPHTALÉINE, DE LA FLUORESCÉINE ET DES COMPOSÉS DÉRIVÉS

Par MANSEL DAVIES et R. LUMLEY JONES,

The Edward Davies Chemical Laboratories, University College of Wales, Aberystwyth (Grande-Bretagne).

L'objet principal de cette Communication est de considérer, à la lumière de l'absorption infrarouge, les structures de certains dérivés phtalémiques.

A cause de la complexité relative des molécules, le problème se transforme en celui de l'établissement de l'identité des centres d'absorption. Ainsi, avec le phénol lui-même, entre 650 et 1 500 cm^{-1} quelque vingt bandes d'absorption ont été trouvées, qui proviennent toutes des molécules monomères en solution. La plupart de ces bandes peuvent être attribuées à des fréquences bien établies du groupe phényl [1] : pour le but que nous nous proposons, il suffit de souligner que la vibration de valence ν (C—O) est à 1 256 cm^{-1} dans C_6H_5OH et se déplace à 1 247 cm^{-1} dans C_6H_5OD : la variation de 9 cm^{-1} est comparable aux 14 cm^{-1} calculés en utilisant une simple approximation diatomique pour (C)—(OH).

Une comparaison systématique de spectre de C_6H_5ONa avec celui de C_6H_5OH montre que, dans le sel, la bande d'absorption 1 256 cm^{-1} disparaît presque complètement et qu'une nouvelle absorption intense apparaît comme un doublet près de 1 310 cm^{-1}. Ceci sert à établir que ν (C—O), dans l'ion phénate, est près de 1 310 cm^{-1}. Dans le benzoate de sodium, les fréquences symétriques et antisymétriques de l'ion carboxylique ont été localisées à 1 411 et 1 554 cm^{-1}; ces valeurs sont à comparer avec celles de 1 418 et 1 580 cm^{-1} dans l'acétate de sodium.

Parmi les structures relatives aux phénolphtaléines, nous pouvons considérer d'abord la formule de la fluorescéine elle-même. La formule classique est la formule (I), mais beaucoup de livres modernes de Chimie organique (Fieser and Fieser, Karrer, Holleman, Richter, Finar, etc.) considèrent cette formule comme non satisfaisante parce que, est-il dit, une telle formule n'explique pas la couleur que présente la fluorescéine. Deux des structures les plus fréquemment citées et décrites comme plus acceptables sont les formules (II) et (III)

HO, O, OH, C, O, C=O

(I)

HO, O, O, C, O, C, OH

(II)

HO, +O, OH, C, O, C, O, −

(III)

De ces formules, la structure (II) est presque immédiatement rejetée par suite de l'absence dans le spectre de la fluorescéine solide de l'intense absorption caractéristique associée avec le groupe carboxyle entre 3 500 et 2 500 cm^{-1}. Dans cette région, l'absorption n'apparaît pas à des fréquences plus basses que 3 100 cm^{-1}, c'est-à-dire qu'il y a peu d'absorption au delà des bandes aromatiques (CH). De plus, dans la structure (II), les groupes (C=O) carboxyle et quinonique devraient absorber vers 1 680 cm^{-1} : le seul centre d'absorption enregistré, ainsi qu'on l'attend d'une structure lactone telle que (I), possède une fréquence nettement plus élevée, à 1 729 cm^{-1}.

De même, la structure (III) ne correspond pas à la représentation exacte de la fluorescéine, puisque les fréquences de l'ion carboxyle près de 1 560 et 1 410 cm^{-1} font entièrement défaut. En réalité, il est difficile de rendre compte de l'absorption carbonylique à 1 729 cm^{-1} de la fluorescéine, sans lui attribuer une structure telle que (I). De plus, on peut souligner que la ressemblance générale des absorptions de la phénolphtaléine et de la fluorescéine entre 800 et 1 800 cm^{-1}, suggère que la structure mésomère (III) contribue fort peu à l'état réel de la molécule, si même elle y contribue.

Parmi les dérivés de ces structures, que nous avons étudiés, les sels bisodiques et bipotassiques de la phénolphtaléine contiennent l'ion qui est la source de la couleur rose de l'indicateur et à qui l'on a attribué une intéressante structure de résonance (IV *a*, *b*).

(IV *a*)

(IV *b*)

Comparée avec la phénolphtaléine, il y a des changements notables : beaucoup des bandes intenses d'absorption de la substance voisine, par exemple celles à 1 234, 1 256, 1 470 et 1 512 cm^{-1} ont disparu. L'absorption à 1 256 cm^{-1} de la phénolphtaléine est naturellement celle de $\nu(C—\bar{O})$ phénolique de cette molécule. Les nouvelles absorptions consistent en une intense bande large à 1 367 cm^{-1} avec un point d'inflexion à 1 656 cm^{-1} et l'absorption de l'ion carboxyle qui coïncide probablement avec l'absorption du noyau phényle à 1 590 cm^{-1}, en donnant une large absorption centrée à 1 572 cm^{-1}. Certainement aucune fréquence quinonique ne s'observe vers 1680 cm^{-1}, pas plus qu'il n'apparaît une nouvelle absorption vers 1300 cm^{-1}, ainsi qu'on l'attendrait pour la fréquence du groupe (C—O) de l'ion phénate. Comme, en fait, il n'y a pratiquement aucune absorption pour le phénolphtalate bisodique entre 1 370 et 1 570 cm^{-1}, il est possible que les vibrations symétriques et antisymétriques des deux paires d'atomes d'oxygène soient confondues dans les absorptions à 1 367 et 1 512 cm^{-1}. Cette conclusion, si on l'accepte, suppose un couplage entre les oxygènes phénoliques et quinoniques, largement séparés de l'anion divalent.

Pour le sel disodique de la fluorescéine, les détails sont quelque peu différents. Il semble que les fréquences de l'ion carboxylique se placent, comme on l'attendait, près de 1 400 et 1 580 cm^{-1}; la paire phénolate-quinone à 1 339 et 1 623 cm^{-1}. A moins qu'on ne la mette à la valeur basse de 1 623 cm^{-1}, il n'y a alors encore aucun signe d'absorption quinonique, mais il est intéressant de noter que, dans ce cas, la seconde paire de fréquences citées (c'est-à-dire 1 339 et 1 623 cm^{-1}) se trouve beaucoup plus près des valeurs des fréquences de ces groupes isolés pour l'ion phénate, à 1 310 cm^{-1}, et, pour la quinone, à 1 680 cm^{-1}, que dans le cas du sel phénolphtaléique. Ceci signifie probablement que la résonance, qui met en jeu ces liaisons carbone-oxygène, est moins complète dans le sel de fluorescéine que dans le phénolphtalate.

Deux autres dérivés de la phénolphtaléine ont été examinés; ce sont les composés monopotassiques hydratés blanc et rouge décrits, parmi d'autres, par Dehn [2]. Leur composition est : pour le sel blanc P.KOH, $2H_2O$; pour le sel rouge P.KOH, H_2O, où P représente la molécule de phénolphtaléine. Ces composés sont décrits comme des composés d'addition de la phénolphtaléine et de la base. Tandis que le composé de potassium blanc montre quelques différences avec celui de la phénolphtaléine, le composé entièrement rouge donne un spectre d'absorption presque identique, même en ce qui concerne les intensités relatives. Ainsi on conclut que tous les deux sont essentiellement des composés d'addition et que la couleur du dérivé rouge (à moins qu'elle ne soit due à une trace de quelque autre composé) nécessite une autre explication que celle de l'hypothétique forme quinonique.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] *Voir*, par exemple : DAVIES. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 274.

[2] DEHN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2949.

ABSORPTION DIÉLECTRIQUE DES AMINES EN SOLUTIONS ENTRE 10^4 ET 10^8 c/s

Par Mansel DAVIES et A. H. PRICE,

The Edward Davies Chemical Laboratories, University College of Wales,
Aberystwyth (Grande-Bretagne).

L'étude de l'absorption diélectrique de molécules simples en solution a été faite systématiquement par divers chercheurs au cours des quatre ou cinq dernières années. Les propriétés générales de l'absorption dipolaire suivent les relations de Debye, c'est-à-dire que l'absorption est interprétée quantitativement soit par un temps de relaxation unique τ, soit par une gamme de temps de relaxation (envisagée d'ailleurs différemment dans les développements par Fuoss-Kirwood ou par Cole-Cole de la conception primitive de Debye).

Nous désirons souligner plus particulièrement, dans le présent Mémoire, les caractéristiques d'une absorption de résonance trouvée pour la triéthylamine : cette absorption n'est pas du type Debye, mais correspond de façon assez satisfaisante à la fréquence d'absorption par inversion de l'ammoniac; elle a peut-être la même origine intramoléculaire que cette dernière.

Nos mesures ont été faites avec le dispositif de Hartshorn-Ward de mesures des pertes diélectriques; il couvre la gamme de 10 kc à 100 Mc/s. Comme il a été montré (par comparaison avec des liquides mesurés au National Physical Laboratory), on peut mesurer des pertes faibles de l'ordre de $\operatorname{tg}\delta = 10^{-3}$ avec une erreur inférireure à 2 pour 100. Pour déterminer la perte due au composé dissous, la valeur de $\operatorname{tg}\delta$ du solvant est retranchée de celle de la solution (à la même fréquence); la différence, appelée « incrément de $\operatorname{tg}\delta$ » $= (\Delta \operatorname{tg}\delta)$, est la perte attribuée au composé dissous. A l'exception de la triéthylamine, qui a été mesurée également à l'état de liquide pur, les données se rapportent à des solutions diluées dans le Nujol des substances purifiées (concentrations de corps dissous de l'ordre de 5 g par 100 ml dans le solvant hydrocarburé non volatil, à faible perte).

Comme exemple d'absorption Debye typique, nous pouvons donner les observations sur la tribenzylamine. Pour les solutions dans les solvants non polaires, la perte par orientation dipolaire est représentée par l'équation de Debye [1] :

$$\frac{\Delta \operatorname{tg}\delta}{c} = \frac{(\varepsilon_0 + 2)^2}{\varepsilon_0} \frac{\pi N \mu^2}{6750\, kT} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \tag{1}$$

où

$\Delta \operatorname{tg}\delta$, perte due à la substance en solution;
c, concentration en molécule-gramme par litre;
ε_0, constante diélectrique de la solution;
N, constante d'Avogadro;
k, constante de Boltzmann;
μ, moment dipolaire;
ω, fréquence angulaire du champ appliqué, c'est-à-dire $2\pi f$;
τ, temps de relaxation des dipôles dissous.

Cette équation peut être écrite

$$\frac{\omega c}{\Delta \operatorname{tg}\delta} = \frac{\tau}{R}\omega^2 + \frac{1}{\tau R}, \tag{2}$$

avec

$$R = \frac{(\varepsilon_0 + 2)^2}{\varepsilon_0} \frac{\pi N \mu^2}{6750\, kT}.$$

Ainsi, en portant $\frac{\omega^2}{\Delta \operatorname{tg}\delta}$ en fonction de ω^2, on doit

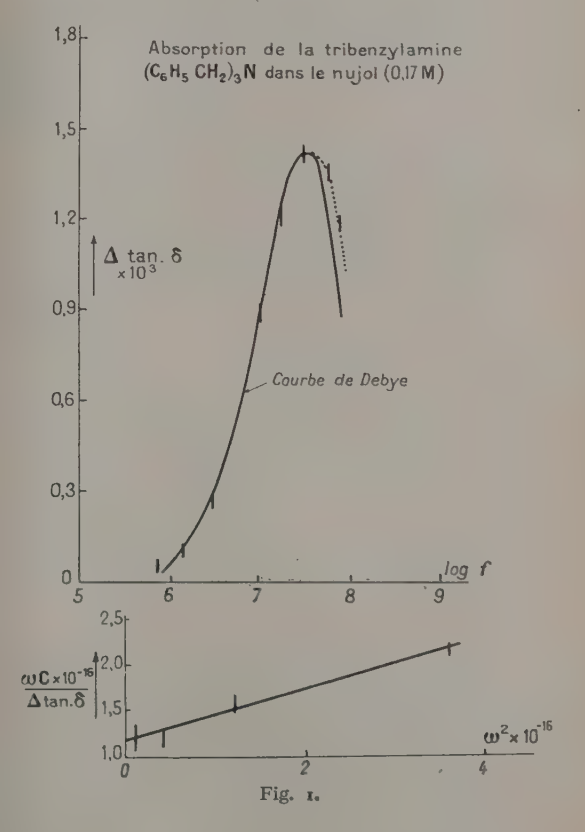


Fig. 1.

obtenir, pour une perte du type Debye, une ligne droite de gradient *positif* et d'interception *positive*. On peut déduire de ces paramètres de la raie le temps de relaxation et le moment dipolaire du composé dissous.

Pour une solution diluée 0,17 mol-g/l de tribenzylamine dans le Nujol, les pertes observées sont représentées sur la figure 1, où les valeurs de l'incrément

de $\operatorname{tg}\delta$ sont portées en fonction du logarithme de la fréquence f (en cycles par seconde). La raie définie par représentation de $\frac{\omega c}{\Delta \operatorname{tg}\delta}$ en fonction de ω^2 conduit à

$$\tau = 5{,}2.10^{-9}\ \mathrm{s}; \qquad \mu = 0{,}55\ \mathrm{D}.$$

En introduisant ces valeurs dans la relation de Debye (équ. (1)], une courbe d'absorption calculée peut être construite; elle s'accorde de façon satisfaisante avec les valeurs observées de $\Delta \operatorname{tg}\delta$. Notons cependant

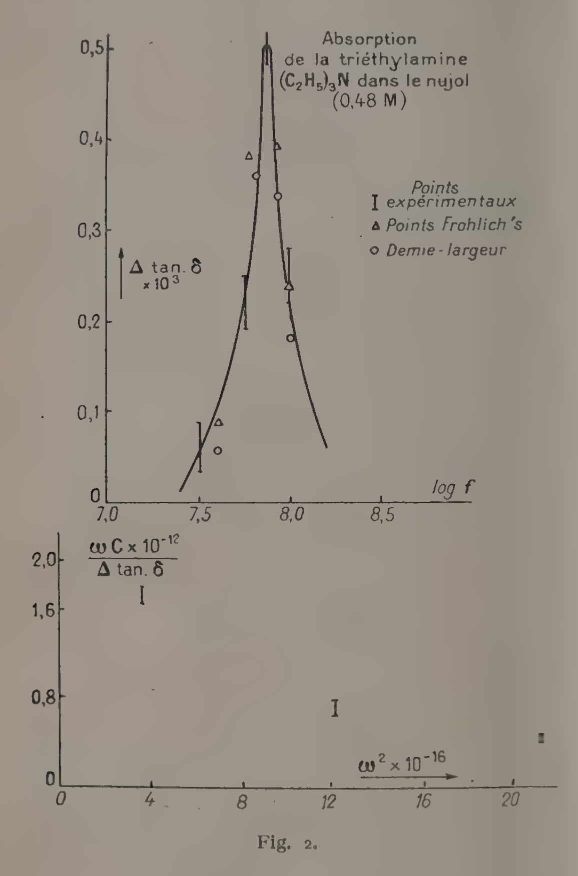


Fig. 2.

que des écarts apparaissent du côté haute fréquence du pic d'absorption (qui est assez voisin de la limite de la gamme de fréquences mesurables).

Le moment dipolaire mesuré ci-dessus, $\mu = 0{,}55$ D dans le Nujol peut se comparer de façon acceptable avec la valeur $\mu = 0{,}65$ D mesurée récemment dans le benzène [2]. Les temps de relaxation ont été discutés qualitativement à l'aide de la relation de Debye basée sur le facteur de Stokes pour une sphère de rayon a

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}.$$

On sait que cette relation est quantitativement peu satisfaisante [3]. Fischer a suggéré [5] de remplacer η par $0{,}36\,\eta$, afin de tenir compte de la « viscosité moléculaire » du solvant.

Sur cette base, notre valeur de τ suggère un volume moléculaire d'environ 100 Å^3, soit à peu près 1/3 de ce que l'on pouvait attendre pour la molécule de tribenzylamine. Ces valeurs soulignent que l'absorption introduit l'orientation dipolaire de l'ensemble mais que la molécule de tribenzylamine n'est pas rigide. Une approximation bien meilleure, tenant compte du facteur de viscosité correct, a été faite récemment [6].

En ce qui concerne la triéthylamine, elle a été étudiée pour quatre concentrations dans le Nujol, (dans la gamme 0,4 à 1,6 mol-g/l), et également pour le liquide pur. Les résultats, pour la solution la plus diluée sont donnés par la figure 2. Il est clair que le contour est très différent de celui d'une absorption de relaxation dipolaire de Debye; le pic est beaucoup plus aigu. En outre, la courbe reliant $\frac{\omega c}{\Delta \operatorname{tg}\delta}$ à ω^2 est fort éloignée ici de la ligne droite et donne un gradient négatif inadmissible.

Le contour trouvé ici est, en fait, très semblable à celui de l'absorption non résolue de l'ammoniac pour la longueur d'onde de 1,2 cm. Cette absorption bien connue de l'ammoniac perd toute sa structure fine pour des pressions de l'ordre de 10 cm et le contour de la bande résultante a été étudié par Fröhlich sous le nom « d'absorption de résonance, [7]. La relation de Fröhlich est

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\Delta\varepsilon}{2\varepsilon}\left[\frac{\omega\tau}{1+(\omega+\omega_0)^2\tau^2} + \frac{\omega\tau}{1+(\omega-\omega_0)^2\tau^2}\right], \quad (4)$$

où $\Delta\varepsilon$ est l'abaissement de la constante diélectrique, lorsqu'on passe des basses aux hautes fréquences par rapport au pic d'absorption; $\frac{\omega_0}{2\pi}$ est la fréquence propre de l'oscillateur absorbant. Il résulte de (4) que :

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau}(1+\omega_0^2\tau^2)^{\frac{1}{2}}; \qquad \operatorname{tg}\delta_{\max} = \frac{1}{2}\,\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\,\omega_{\max}\tau,$$

où le maximum se rapporte à la valeur de $\operatorname{tg}\delta$.

En appliquant ces relations nous avons trouvé, pour la concentration 0,48 mol-g/l; les valeurs

$$\tau = 1{,}0.10^{-8}\ \mathrm{s}; \qquad \omega_0 = 4{,}5.10^8\ \mathrm{c/s}.$$

Les points calculés en portant ces valeurs dans l'équation (4) sont donnés dans la figure 2; on pourra les comparer aux données expérimentales. Pour la solution 0,83 mol-g/l, les valeurs, qui s'accordent avec l'absorption donnée par l'expérience, sont

$$\tau = 0{,}44.10^{-8}\ \mathrm{s}; \qquad \omega_0 = 5{,}1.10^8\ \mathrm{c/s}.$$

Il y a une différence marquée entre ces deux valeurs de τ; la signification de ce changement de la valeur de τ est plus clairement exprimée par une autre représentation de l'absorption de résonance.

L'absorption de l'ammoniac gazeux a été également traitée [8] à l'aide de la théorie de l'élargissement par chocs de Van Vleck et Weisskopf [9]; on en déduit la relation

$$\varepsilon\operatorname{tg}\delta = S\,\frac{\nu}{\nu_0^2}\left[\frac{\Delta\nu}{(\nu-\nu_0)^2+\Delta\nu^2} + \frac{\Delta\nu}{(\nu+\nu_0)^2+\Delta\nu^2}\right]. \quad (5)$$

Ici, S représente une constante pour les molécules

absorbantes, dont la fréquence de résonance est ν_0, et ν la fréquence du champ appliqué. $\Delta\nu$ est la largeur de la courbe de résonance à mi-hauteur du maximum. Elle se lie au temps moyen entre les chocs (t) par l'équation :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi t}. \tag{6}$$

Quand cette relation est introduite dans l'équation [5], celle-ci se transforme justement en une expression du même type que celle de Frölich, avec t remplacé maintenant par τ. Si cette identification de τ à une absorption de résonance, avec un temps de choc moyen, peut être acceptée, on arrive alors à comprendre aisément sa variation avec la concentration.

De fait, Cleeton et Williams et Bleaney et Penrose [8] ont utilisé avec succès la relation : $t \times$ pression = const. dans leurs calculs de l'ammoniac gazeux. Par suite, il est intéressant de rechercher si cette relation, sous la forme $t \times$ concentration = const., est applicable à nos résultats.

Tout d'abord, l'équation (6) peut être appliquée aux demi-largeurs (mesurées directement) des absorptions à 0,48 et 0,83 mol-g/l.

c (mol g/l).	$\tau.10^8$, Frohlich par l'équation (4).	$t.10^8$, V. V. et W. par l'équation (6).	$(\tau c).10^8$.	$(tc).10^8$.
0,48	1,0	0,77	0,48	0,37
0,83	0,44	0,38	0,37	0,32

L'imprécision dans la détermination de t est bien moindre que celle correspondant à la détermination de τ; la valeur de ω_0 (fréquence de résonance) est constante, dans la limite des erreurs expérimentales, à $4{,}8 \pm 0{,}3.10^9$ c/s. En prenant $(t \times c) = 0{,}34.10^8$, les courbes expérimentales d'absorption à 1,09 et 1,59 mol-g, et pour la triéthylamine pure sont reproduites de façon satisfaisante, bien que, par suite de la variation de t avec la concentration, le maximum des courbes d'absorption, se soit déplacé, pour ces substances, au delà des limites de l'appareil utilisé.

En résumé, on peut dire :

a. que la triéthylamine en solution montre une absorption de résonance typique, centrée vers 80 Mc, qui se comporte de manière semblable à celle de l'absorption de l'ammoniac gazeux à 1,2 cm;

b. que le contour d'absorption s'accorde (pour quatre concentrations dans le Nujol et pour l'état liquide pur) avec les équations représentant une absorption de résonance;

c. un fait quelque peu surprenant est que, au moins qualitativement, l'influence de la concentration en solution semble suivre la représentation d'élargissement par choc, avec cette hypothèse que seuls interviennent les chocs entre les molécules de triéthylamine, le solvant ne jouant d'autre rôle que celui de la dilution;

d. en déterminant (par son absorption infrarouge) et en variant systématiquement la teneur en eau de la triéthylamine, nous avons pu éliminer l'hypothèse (aimablement signalée à nous, à Paris, par M. Freymann) que les pertes dans la triéthylamine auraient pu être dues à des traces d'eau.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Debye. — *Physik Z.*, 1934, **35**, 101.
[2] Cowley. — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3557.
[3] Bottcher. — Theory of Electric Polarisation. Elsevier Pub. Co., 1952, p. 389 et seq.
[4] Debye. — Polar Molecules, Chemical Catalogue Co., New-York, 1929.
[5] Fischer. — *Physik Z.*, 1939, **40**, 645.
[6] Hill Miss N. E. — *Nature*, 1953, **171**, 836.
[7] Frohlich. — Theory of Dielectrics, O. U. P., 1949, p. 98 et seq.
[8] Cleeton et Williams. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 234.
Bleaney et Penrose. — *Proc. Phys. Soc.*, 1943, **59**, 418.
Bleaney et Loubster. — *Nature*, 1948, **161**, 522.
[9] Van Vleck et Weisskopf. — *Rev. Mod. Physics*, 1945, **17**, 227.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, AVRIL 1954, PAGE 309.

LE SPECTRE DE VALENCE C—C D'HYDROCARBURES SUBSTITUÉS ET ISOMÈRES

Par L. KELLNER,
Imperial College of Science and Technology, London (Grande-Bretagne).

Dans cette étude, on a examiné l'influence de la substitution et de l'isomérie sur les fréquences de valence C—C d'une chaîne hydrocarbonée. Le procédé pour calculer le spectre de valence C—C sera seul indiqué ici; un compte rendu plus détaillé sera publié dans les *Proceedings of the physical Society*. L'objet de cette recherche est de fournir une méthode par laquelle les fréquences C—C puissent être distinguées des fréquences de déformation apparaissant dans la même région spectrale (780-1100 cm^{-1}).

Les forces de valence C—H sont complètement négligées puisqu'elles conduisent à des vibrations

situées très loin de la région étudiée, et l'on suppose que les molécules étudiées sont formées de n masses ponctuelles représentant les groupes CH_2 de masse m et les groupes substituants de masse m_x, m_y, ... Ces n masses ponctuelles forment une chaîne plane en zig-zag, liées ensemble par les forces de valence seules; on suppose que l'angle de valence entre les groupes CH_2 est l'angle tétraédral θ tandis que les groupes substituants sont attachés à la chaîne par un angle de valence β dont la valeur dépend de la valence de la liaison. Deux types différents de substitution sont considérés ici :

1° Substitution asymétrique de la forme

$$X—Y—(CH_2)_{n-3}—CH_3;$$

2° Substitution symétrique

$$X—Y—(CH_2)_{n-4}—X—Y.$$

Il est, de plus, supposé que la constante de force de valence C—Cf est indépendante des substituants.

1° Substitution asymétrique

$$X—Y—(CH_2)_{n-3}—CH_3.$$

Dans ce cas, le groupe substituant X de masse m_x est lié au groupe Y de masse m_y par une force quasi élastique f_x et la liaison X—Y est attachée à la chaîne principale par un angle de valence β. La masse du groupe méthyle terminal est appelée m_z. Les $(n - 1)$ vibrations de valence peuvent alors être dérivées d'une fonction de potentiel harmonique de la forme :

$$2V = f\sum_{i=2}^{n-1} l_i^2 + f_x l_1^2,$$

où les l_i sont des fonctions linéaires du déplacement des masses ponctuelles vibrantes et mesurent la différence entre les liaisons allongées et la longueur de la liaison à l'équilibre. Les vibrations ν se calculent d'après le procédé habituel et peuvent être écrites sous la forme :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2f}{m}\right)^{\frac{1}{2}}(1+\cos\theta\cos\alpha)^{\frac{1}{2}} = \nu_0(1+\cos\theta\cos\alpha)^{\frac{1}{2}},$$

où

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2f}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

est indépendant du type de substitution. L'angle de phase α est une fonction des différentes masses et forces constantes et se détermine par l'équation (2)

$$\begin{aligned}\sin(n\alpha) &+ (a+b+d)\sin(n-1)\alpha\\ &+ [ab+c+d(a+b)]\sin(n-2)\alpha\\ &+ [b+d(ab+c)]\sin(n-3)\alpha + bd\sin(n-4)\alpha = 0,\end{aligned}$$

avec

$$a = \frac{1}{\cos\theta}\left(2-\frac{mf_x}{\mu_x f}\right), \qquad \frac{1}{\mu_x} = \frac{1}{m_x}+\frac{1}{m_y},$$

$$b = \frac{1}{\cos\theta}\left(1-\frac{m}{m_y}\right), \qquad c = 1 - \frac{\cos^2\beta\, m^2 f_x}{\cos^2\theta\, m_y^2 f},$$

$$d = \frac{1}{\cos\theta}\left(1-\frac{m}{m_z}\right).$$

Si l'équation (2) a moins de $(n - 1)$ racines, des solutions hyperboliques existent correspondant aux vibrations qui décroissent exponentiellement dans la chaîne. On peut montrer qu'une solution hyperbolique existe si

$$a.\quad \frac{\cos^2\theta}{\cos^2\beta} < \frac{f_x}{f} < 1$$

(en négligeant les différences de masse entre m_y, m_x, m_z et m).

Alors

$$\nu = \nu_0(1+\cos\theta\cosh\alpha)^{\frac{1}{2}} \qquad (1\,a)$$

où α est obtenu en remplaçant $\sin(n\alpha)$, ... par $\sinh(n\alpha)$, ..., dans l'équation (2), ou si

$$b.\quad \frac{f_x}{f} > 1 \quad \text{ou} \quad \frac{f_x}{f} > \frac{\cos^2\theta}{\cos^2\beta} > 1).$$

Alors

$$\nu = \nu_0(1-\cos\theta\cosh\alpha)^{\frac{1}{2}}, \qquad (1\,b)$$

et α est obtenu en remplaçant dans l'équation (2) $\sin(n\alpha)$ par $(-1)^n\sinh(n\alpha)$, $\sin(n-1)\alpha$ par $(-1)^{n-1}\sinh(n-1)\alpha$, ...

Ces solutions hyperboliques correspondent essentiellement à la vibration de la liaison X—Y vis-à-vis du reste de la molécule; si le rapport $\frac{f_x}{f}$ augmente, le reste de la chaîne participe de moins en moins à la vibration. La solution sinusoïdale correspond à une onde stationnaire le long de la chaîne, et la solution hyperbolique, d'autre part, est équivalente à une diminution exponentielle des amplitudes des masses ponctuelles vibrantes.

L'équation (2) a été utilisée pour calculer les fréquences de valence C—C des oléfines acycliques $CH_2 : CH\,(CH_2)_{n-3}\,CH_3$. Où

$$m_x = m, \qquad m_y = m_{CH}, \qquad m_z = m_{CH_3};$$
$$f_x = f_{C=C}, \qquad \beta = 120°.$$

Les valeurs de $\frac{f_x}{f}$ et ν_0 ont été déterminées à partir des fréquences observées pour le propène C_3H_6

$$\frac{f_x}{f} = 2{,}91, \qquad \nu_0 = 950\ \text{cm}^{-1}$$

et ont été utilisées pour calculer les coefficients de [2]. Les fréquences calculées sont comparées avec le spectre observé dans le tableau I.

2° Substitution symétrique

$$X—Y—(CH_2)_{n-4}—Y—X.$$

Dans ce cas, la fonction potentielle

$$2V = f\sum_{2}^{n-2} l_i^2 + f_x(l_1^2 + l_{n-1}^2).$$

Les vibrations se partagent en oscillations ν symétriques ($l_i = l_{n-i}$) et antisymétriques ($l_i = - l_{n-i}$), qui sont de nouveau données par les formules (1), (1a) et (1b).

TABLEAU I.

Fréquences de valence C—C *des oléfines* (en cm⁻¹).

					$n=5$: Pentène.							
Calculées.........	818	–	–	925	1 044	–	1 650					
Observées.........	–	851	881	913	1 047	1 095	1 642					
					$n=6$: Hexène.							
Calculées.........	805	881	–	983	1 080	1 650						
Observées.........	818	875	912	–	1 056	1 642						
					$n=7$: Heptène.							
Calculées.........	797	850	–	–	934	–	1 010	–	1 070	–	1 650	
Observées.........	–	835	867	910	929	968	998	1 030	1 067	1 077	1 644	
					$n=8$: Octène.							
Calculées.........	792	835	–	900	–	973	1 030	–	1 080	1 650		
Observées.........	813	850	886	909	966	989	1 014	1 067	1 079	1 641		
					$n=9$: Nonène.							
Calculées.........	786	824	–	877	–	–	935	998	–	1 050	1 085	1 645
Observées.........	776	819	846	872	892	910	942	987	1 028	1 060	1 080	1 642
					$n=10$: Décène.							
Calculées.........	786	815	–	858	911	967	1 019	1 060	1 088	1 645		
Observées.........	802	–	839	860	910	987	1 017	1 038	1 073	1 642		
					$n=11$: Undécène.							
Calculées.........	785	808	842	–	888	–	935	989	1 030	1 068	1 090	1 645
Observées.........	774	–	832	863	887	907	945	991	1 028	1 064	1 081	1 641

L'angle de phase α est déterminé par la formule (3*a*) pour les vibrations symétriques :

$$\cos\frac{n\alpha}{2}+(a+b)\cos\left(\frac{n}{2}-1\right)\alpha+(ab+c)\cos\left(\frac{n}{2}-2\right)\alpha+b\cos\left(\frac{n}{2}-3\right)\alpha=0. \qquad (3\,a)$$

L'équation (3*b*) fournit les valeurs de α pour les vibrations antisymétriques :

$$\sin\frac{n\alpha}{2}+(a+b)\sin\left(\frac{n}{2}-1\right)\alpha+(ab+c)\sin\left(\frac{n}{2}-2\right)\alpha+b\sin\left(\frac{n}{2}-3\right)\alpha=0, \qquad (3\,b)$$

où a, b, c ont la même signification que dans le cas de l'équation (3).

Les solutions hyperboliques s'obtiennent par le même moyen qu'au paragraphe 1° et les mêmes critères s'appliquent pour leur existence.

Un cas spécial de substitution symétrique est celui des oléfines cycliques C_nH_{2n-2}, où il existe n liaisons de valence, de telle sorte que les fonctions potentielles deviennent

$$2V=f\sum_{2}^{n}l_i^2+f_x l_1^2.$$

La constante de phase α est obtenue à partir des équations (4 *a*) et (4 *b*) :

$$\cos\left(\frac{n}{2}+1\right)\alpha+(g+h)\cos\frac{n\alpha}{2}+(gh+e)\cos\left(\frac{n}{2}-1\right)\alpha+h\cos\left(\frac{n}{2}-2\right)\alpha=0, \qquad (4\,a)$$

$$\sin\frac{n\alpha}{2}+h\sin\left(\frac{n}{2}-1\right)\alpha=0, \qquad (4\,b)$$

où

$$g=\frac{2}{\cos\theta}\left(1-\frac{mf_x}{m_xf}\right),$$

$$h=\frac{1}{\cos\theta}\left(1-\frac{m}{m_x}\right)$$

et

$$e=1-\frac{2m^2\cos^2\beta f_x}{m_x^2\cos^2\theta f},$$

avec

$$m_x=m_{\mathrm{CH}},\qquad f_x=f_{\mathrm{C=C}}\qquad \text{et}\qquad \beta=120°.$$

TABLEAU II.

Fréquences de valence C—C *des oléfines cycliques* (en cm^{-1}).

$n = 5$: Cyclopentène.

Calculées	784	914	950	–	–	1 070	1 730	–
Observées	772	904	937	968	1 030	–	1 586	1 614

$n = 6$: Cyclohexène.

Calculées	743		875	903	–	1 032	1 070	1 730
Observées	720	825	876	904	963	1 034	1 062	1 650

$n = 7$: Cycloheptène.

Calculées	780	850	874	995	1 024	1 080	1 730
Observées	–	–	–	996	1 043	–	1 650

$n = 8$: Cyclo-octène.

Calculées	780	–	834	850	–	–	–	960	992	–	1 060	1 084	1 720
Observées. *cis*	766	813	–	852	–	897	933	960	985	1 027	1 078	1 091	1 675
Observées. *trans*	770	816	–	–	879	–	924	954	1 009	–	1 066	–	1 675

Les conditions pour l'existence d'une solution hyperbolique de (4 *a*) de la forme (1 *a*) sont, en négligeant les différences de masse

$$\frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \beta} < \frac{f_x}{f} < 1.$$

Une solution hyperbolique conduisant à des fréquences de la forme (1 *b*) existe pour (4 *a*) si :

$$1 < \frac{f_x}{f} \quad \text{ou} \quad \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \beta} < \frac{f_x}{f}.$$

suivant le terme qui a la plus grande valeur. Les équations (4 *a*) et (4 *b*) ont été utilisées pour calculer le spectre de valence C—C des oléfines cycliques en utilisant les valeurs

$$\frac{f_x}{f} = 2{,}91 \qquad \text{et} \qquad \nu_0 = 950 \text{ cm}^{-1}.$$

Les résultats ainsi que les bandes observées sont rassemblés dans le tableau II.

3° Paraffines isomères

$$CH_3\text{—}(CH_2)_{n-r}\text{—}\underset{}{\overset{\displaystyle CH_3 \atop |}{CH}}\text{—}(CH_2)_{n-r-2}\text{—}CH_3.$$

Dans les paraffines isomères, la molécule n'est plus plane, mais la même force constante *f* et le même angle de valence θ s'obtiennent, tout le long de la chaîne; on considère seulement les chaînes possédant un groupement substitué, et l'on néglige dans les calculs les différences de masse. Le spectre dépend du nombre *r*, c'est-à-dire de la position où la substitution s'effectue. La constante de phase α de l'équation (1) s'obtient à partir de l'équation (5) :

$$\sin(n\alpha)\sin\frac{\alpha}{2} - 2\cos\frac{\alpha}{2}\sin(r-1)\alpha\sin(n-r-1)\alpha = 0, \tag{5}$$

avec l'équation correspondante en $\sinh(n\alpha)$, ... pour la solution hyperbolique qui existe toujours. Les vibrations de valence C—C se calculent à partir de (5) et (1) avec $\nu_0 = 950 \text{ cm}^{-1}$ et sont comparées avec les bandes observées dans le tableau III où nous avons inclu pour comparaison les spectres observés pour les paraffines normales. Toutes les valeurs expérimentales, données dans les tableaux, ont été prises à partir des spectres Raman réunis dans Landolt-Bornstein *Zahlenwerte und Funktionen*, vol. I part 2, 1).

TABLEAU III.

Fréquence de valence C—C *des paraffines isomères* (en cm^{-1}).

$n = 4$, $r = 1$: *n*-butane.

Observées	–	833	952	–	979	–	1 058	1 070			

$n = 4$, $r = 2$: *i*-butane.

Calculées	776	–	–	–	–	1 026 (double)					
Observées	794	–	–	964	–	–	–		1 098		

$n = 5$, $r = 1$: *n* pentane.

Observées	–	–	838	865	902	–	–			1 033	1 073

TABLEAU III (*suite*).

$n = 5,\ r = 2$: *i*-pentane.

Calculées......	760	-	-		925	–	1 026	–	1 060	
Observées......	768	802	-	-	912	956	1 019	–	1 044	

$n = 6,\ r = 1$: *n*-hexane.

Observées......	-	760		821	865	896	–	966	–	1 006	1 036	1 075

CH$_3$
|
$n = 6,\ r = 2$: $CH_3—CH—(CH_2)_2—CH_3$.

Calculées......	-	754	-	-	865	–	–	–	990	–	1 026	–	1 072
Observées......	728	-	808	-	-	890	950	–	–	–	1 043		

CH$_3$
|
$n = 6,\ r = 3$: $CH_3—CH_2—CH—CH_2—CH_3$.

Calculées......	744		--	-	–		950	-	997	1 048	-	1 068
Observées......	747	--	810			875	950	–	1 014	1 034	–	--

$n = 7,\ r = 1$: *n*-heptane.

Observées......	730	741	777	–	836	852	–	888	902	907	-	937	961	1 022	1 045	1 080

CH$_3$
|
$n = 7,\ r = 2$: $CH_3—CH—(CH_2)_3—CH_3$.

Calculées......	-	--	768	817	–	-	–	–			–	934		1 028	–	1 080
Observées......	729		783	821			874	894		–	918	934	956	1 010	1 039	1 076

CH$_3$
|
$n — 7,\ r = 3$: $CH_3—CH_2—CH—(CH_2)_2—CH_3$.

Calculées......	742	–	–	–	–	–	–	859	–	926	996	–	1 052	1 074
Observées......	733	761	768	772	797	818	847	863	879	929	–	1 034	1 048	1 071

$n = 8,\ r = 1$: *n*-octane.

Observées......	729	764	–	812	817	842	851	860	877	893	955	969	1 028	1 040	1 066	1 085

CH$_3$
|
$n = 8,\ r = 2$: $CH_3—CH—(CH_2)_4—CH_3$.

Calculées......		752	-	815	-	–	–	–	–	894	–	978	1 028	1 046	–	1 080
Observées......	-	757	799	817			–	–	879	891	955	963	1 028	1 044	1 064	1 084

CH$_3$
|
$n = 8,\ r = 3$: $CH_3—CH_2—CH—(CH_2)_3—CH_3$.

Calculées......	742		-	832	–	–	912	950	–	–	1 028	1 050	-	1 082
Observées......	723	763	781	820	874	897	907	961	976	992	1 041	1 063	1 073	1 082

CH$_3$
|
$n = 8,\ r = 4$: $CH_3—(CH_2)_2—CH—(CH_2)_2—CH_3$.

Calculées......	740		–	844	–	893	–	–	980	1 000	1 060	–	1 082
Observées......	736	800	823	838	874	890	911	947	–	1 011	1 041	–	1 075

LE SPECTRE INFRAROUGE ET LA CONFIGURATION DE LA MOLÉCULE DE FORMAMIDE

Par J. C. EVANS,

The Edward Davies Chemical Laboratories,
University College of Wales, Aberystwyth (Grande-Bretagne).

La représentation habituelle d'un amide simple est la structure céto (I), modifiée par résonance avec la structure dipolaire (II).

$$R{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow \ddot{N}H_2\end{smallmatrix}\quad \text{(I)} \qquad\qquad R{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O^-\\ \searrow\!\!\searrow \overset{+}{N}H_2\end{smallmatrix}\quad \text{(II)}$$

Cependant, on n'est pas d'accord sur le degré du caractère de double liaison de C—N du groupement amide, et l'on a suggéré que la résonance assure la planéité de ce groupement : ce qui signifierait, selon le postulat de Cox et Jeffrey [1] que l'atome d'azote est à l'état de valence trigonale dans ces molécules.

La question a été éclaircie par les études rapportées ici sur la molécule de formamide à l'état de vapeur. Les spectres du formamide vapeur, solution et liquide, les spectres du formamidate de sodium et de l'hydrochlorure de formamide ont été examinés systématiquement entre 2 et 15 μ. Quand cela a été possible, l'effet d'association sur les bandes a été examiné, en solution et à l'état de vapeur; entre les températures de 110 et 160° C et les pressions de vapeur partielles de l'ordre de 10 à 155 mm, aucune association n'a été détectée dans la vapeur.

Une attribution des fréquences aux modes fondamentaux de vibration a été faite d'après ces résultats, en liaison avec les données connues du Raman.

Cette attribution peut être résumé ainsi :

$$\nu(NH_2)\ \text{asymétrique} = 3\,545\ \text{cm}^{-1},$$

$$\nu(NH_2)\ \text{symétrique} = 3\,450\ \text{cm}^{-1},$$

$$\nu(CH) = 2\,852\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu(CO) = 1\,740\ \text{cm}^{-1},$$

$$\delta(NH_2)\quad \begin{matrix}—N\\ H \rightarrow\ \leftarrow H\end{matrix} \qquad = 1\,572\ \text{cm}^{-1},$$

$$b(CH)\ \text{classe}\ A' = 1\,378\ \text{cm}^{-1},$$

$$\nu(CN) = 1\,253\ \text{cm}^{-1}, \qquad \gamma(NH_2)\quad \begin{matrix}—N\\ \nwarrow H \quad H \searrow\end{matrix} \qquad = 1\,160\ \text{cm}^{-1}.$$

$$W(NH_2)\quad \begin{matrix}—N\\ \uparrow H \quad \uparrow H\end{matrix} \qquad = 1\,060\ \text{cm}^{-1},$$

$$b(CH)\ \text{classe}\ A'' = 1\,030\ \text{cm}^{-1},$$

$$T(NH_2)\quad \begin{matrix}\overset{+}{\underset{\downarrow}{—}}N\\ H \rightarrow \quad H \rightarrow\end{matrix} \qquad = 765\ \text{cm}^{-1},$$

$$b\left(\widehat{OCN}\right) = 660\ \text{cm}^{-1}.$$

Les contours des bandes d'absorption de la vapeur, en particulier ceux des modes $\nu(NH_2)$, conduisent à une structure moléculaire dans laquelle le groupement $H{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow N\end{smallmatrix}$ est plan et le groupement NH_2 est disposé symétriquement par rapport à lui, mais pas dans son plan.

Les calculs faits par Badger et Zumwalt [3] sur les enveloppes des bandes de la vapeur des molécules rotateur asymétrique, permettaient de prédire les enveloppes des bandes des vibrations normales du formamide. Des valeurs raisonnables des dimensions moléculaires ont été employées pour calculer les

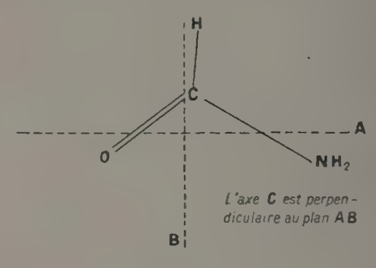


Fig. 1.

moments principaux d'inertie, et les enveloppes de bandes prédites pour les bandes de types A, B, C sont les suivantes : le type A aurait deux pics intenses avec un pic faible intermédiaire, le type B un doublet bien défini, et le type C un pic central intense accompagné de deux pics plus faibles. Les directions des axes principaux sont données par la figure 1; la disposition des atomes d'hydrogène du groupement NH_2 n'affecte pas de manière appréciable ces directions ou les valeurs principales du moment.

Les enveloppes de bandes observées et prédites pour les vibrations bien établies, telles que (C—H) et (C = O), sont en bon accord.

Les deux modes de valence de NH_2 donnent les bandes de types C et B, illustrées sur la figure 2. Les enveloppes des bandes attendues pour la configuration coplanaire —NH_2 n'offre aucun caractère C, puisque dans ces deux modes le changement de moment dipolaire serait dans le plan AB. La disposition non planaire des valences de l'azote, semblable à l'arrangement dans la méthylamine et dans l'ammoniac, fournit une interprétation tout à fait satisfaisante de tous les contours observés.

Dans cette configuration de l'ammoniac, les paires

isolées d'électrons de l'azote ont été décrites par Coulson [4] comme étant dans une orbitale dipôle-atomique. On a tenu compte des contributions aux variations du moment dipolaire total (dues aux oscillations de ce dipôle atomique pendant les modes normaux du groupement NH_2) en introduisant les directions des changements résultants. Des deux orientations possibles du groupement NH_2 qui sont favorisées électrostatiquement, la configuration montrée par la figure 3 est en accord complet avec les enveloppes des bandes observées. L'autre configuration (dans laquelle *un* atome d'hydrogène du groupement NH_2 se trouve dans le plan AB et plus proche de l'atome d'oxygène que l'autre) est éliminée, parce qu'elle donnerait naissance à deux bandes, avec une contribution appréciable du type C.

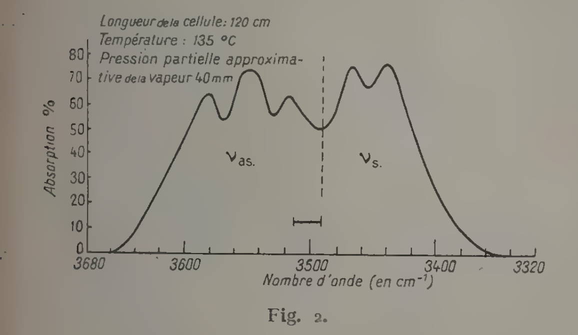


Fig. 2.

L'adoption de cette configuration non planaire pour le groupement amide implique qu'il y ait seulement une très faible proportion de caractères de double liaison dans la liaison C—N. Les paires isolées d'électrons de l'azote ne seraient pas délocalisées avec les électrons π du carbonyle. Ceci signifie, dans la représentation par résonance, une très faible contribution de la part de la forme dipolaire.

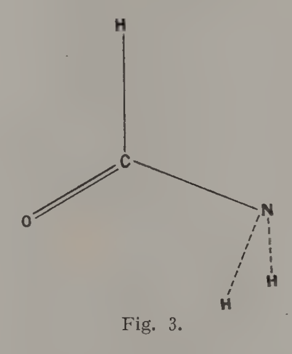


Fig. 3.

L'auteur tient à exprimer sa gratitude envers le Docteur Mansel Davies pour son encouragement constant et les nombreuses et précieuses discussions sur l'orientation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Cox E. G. et Jeffrey G. A. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **207** *A*, 110.
[2] Kahovec et Wasmuth. — *Z. Phys. Chem.*, 1941, **48** *B*, 70.
[3] Badger R. M. et Zumwalt L. R. — *J. Chem. Physics*, 1938, **6**, 711.
[4] Coulson C. A. — *Valence*, Clarendon Press, Oxford, 1952, p. 210.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, AVRIL 1954, PAGE 315.

UNE ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA NATURE DES COMPLEXES DES PURINES AVEC LES COMPOSÉS AROMATIQUES (1)

Par J. BOOTH, E. BOYLAND et S. F. D. ORR.
Chester Beatty Research Institute, Royal Cancer Hosptal, Londres (Grande-Bretagne).

Les changements d'absorption infrarouge, observés à la formation de complexes cristallins de la caféine et de l'acide tétraméthylurique avec les hydrocarbures polycycliques, les dibenzocarbazoles et d'autres composés polycycliques aromatiques, ne sont que très faibles. Ils reproduisent cependant toujours dans le même sens et peuvent être reliés à des changements de structure; de plus, des changements comparables ont été observés dans des solutions chloroformiques concentrées. On montre que ces faits sont en faveur de l'hypothèse selon laquelle les complexes doivent leur formation à une force d'attraction entre les deux composants, force due à leur polarisation mutuelle.

Introduction. — Brock, Druckrey et Hamperl [1] avaient déjà montré antérieurement que les solutions aqueuses de purine ont la propriété de dissoudre les hydrocarbures carcinogènes, lorsque Weil-Malherbe [2] a entrepris l'étude quantitative de cet effet avec un très grand nombre de purines et d'hydrocarbures. Par analogie avec l'acide désoxycholique, qui

(1) Un compte rendu complet de ce travail a paru au *Journal of the Chemical Society*, London, 1954, 958.

possède aussi cette propriété solubilisante et qui est aussi bien connu par son pouvoir de former des complexes moléculaires, Weil-Malherbe essaya d'isoler les complexes purines-hydrocarbures et réussit à les obtenir pour l'acide tétraméthylurique (T.M.U.) avec le pyrène, le 3, 4-benzopyrène et le coronène, par précipitation à partir de solutions benzéniques. De plus, il supposa que les forces responsables de la solubilisation et de la formation du complexe sont identiques.

Récemment l'effet solubilisant des purines a été mis en évidence dans notre laboratoire et dans quelques autres, pour une variété de composés aromatiques, tels que des amines aromatiques comme la benzidine, l'aminofluorène [3] et plusieurs dibenzacridines et dibenzocarbazoles [4]. Un certain nombre de ces exemples de solubilisation s'accompagnent de la propriété de former des composés moléculaires solides, et c'est la nature de ces corps qui a été étudiée par des mesures spectroscopiques.

Détails expérimentaux. — Préparation des complexes. — Les complexes étudiés sont indiqués dans le tableau I avec leur composition moléculaire.

Tableau I.

Composition moléculaire (composés aromatiques/purines) des complexes étudiés spectroscopiquement.

	Caféine.	Acide tétraméthylurique.
1, 2, 5, 6-dibenzocarbazole..	1/1	1/2
1, 2, 7, 8-dibenzocarbazole..	1/2	1/1
3, 4, 5, 6-dibenzocarbazole..	1/1	1/1
3, 4, 6, 7-dibenzacridine....	1/1	
Benzidine.................	2/3	1/2
β-naphthylamine..........	–	1/1
α-naphtol.................	1/1	1/1
Pyrène...................	–	1/1
3, 4-benzopyrène..........	–	1/2

Ceux du pyrène et du 3, 4-benzopyrène nous ont été donnés par le Docteur H. Weil-Malherbe. Les autres ont été préparés par agitation d'un excès du composé aromatique solide (ou d'un petit volume d'une solution éthanolique concentrée) dans une solution aqueuse saturée de purine, et en éliminant par filtration l'excès de solide. Une petite quantité de solide cristallisé s'est déposée à la longue et a été séparée par filtration.

Spectre infrarouge. — Tous les spectres infrarouge ont été obtenus avec un spectromètre Perkin-Elmer 12 C muni d'un prisme de fluorure de lithium, dans la région de 3 μ, et d'un prisme de sel gemme de 5 à 15 μ. La précision dans la position des bandes, à peu près constante sur toute la région, avoisine 0,01 μ, quoique la reproductibilité des déplacements successifs atteigne environ 0,003 μ. Dans la première partie de cette recherche on a mesuré les spectres de solides, sous forme d'une pâte à l'état de poudre obtenue avec de l'huile de paraffine, là où la paraffine absorbe, soit avec une huile complètement fluorée. Pour l'étude de l'interaction en solution, on a employé le choloforme, ce qui permettait d'utiliser des solutions concentrées en couche fine. Les solutions étaient préparées en dissolvant le composé aromatique solide dans une quantité équivalente de purine en solution 0,5 M et en portant à un volume connu pour obtenir une solution de 0,35 M. Dans quelques cas, des précipitations postérieures de complexes rendaient nécessaire l'emploi de solutions plus diluées.

Spectres ultraviolets. — Les mesures d'absorption ont été exécutées avec un spectromètre photoélectrique Unicam S.P. 500 en faisant des lectures à des intervalles de 1 mμ. Les spectres des composés moléculaires et de leurs composants ont été déterminés en solution dans l'éthanol ou dans le benzène. L'effet produit sur le spectre par un grand excès de purine a été aussi mesuré en employant une solution aqueuse d'éthanol à 50 pour 100.

Résultats et discussion. — Les spectres infrarouges des composants purs et des quatorze complexes furent aussi mesurés à l'état solide dans les conditions indiquées. Les changements dans l'absorption lors de la formation des complexes sont relativement petits, et en vue de faciliter l'observation de ces changements, on a réduit en poudre des mélanges des deux composants dans des proportions exactes, et le spectre de chaque mélange a été comparé avec celui du complexe correspondant. La comparaison doit s'effectuer instantanément, car de tels mélanges conduisent à la longue à des complexes. Dans tous les cas sauf un, les complexes formés au cours de cette opération et, en utilisant la méthode classique, se sont montrés identiques. Les changements se produisent après des intervalles variant de 30 mn à plusieurs semaines, quoique la réaction apparaisse comme dépendant principalement de facteurs extérieurs tels que la finesse des grains et la quantité d'humidité et d'impuretés.

Les changements spectraux sont de même ordre que ceux observés par Burton et Richards [5] pour des complexes entre certains composés aromatiques polarisables et quelques dérivés polynitrés fortement polarisés. Ils avaient remarqué que des variations analogues s'observent durant les changements d'état des composés purs et ont conclu que les complexes doivent leur stabilité non pas à des forces d'attraction entre les composants mais plutôt à l'énergie inférieure de leur structure cristalline comparée avec celle des composants. Le fait qu'une série très homogène de complexe a été examinée a montré cependant que les variations ne sont pas purement fortuits et suggère qu'une force attractive, quoique petite, existe bien entre les deux composants.

Ces variations régulières se trouvent dans trois parties distinctes du spectre. Premièrement, la fréquence des bandes de la caféine à 1701 et 1658 cm^{-1} et dans T. M. U. à 1688 et 1659 cm^{-1}, dues au groupement C=O dans ces purines, est invariablement réduite de 5 à 10 cm^{-1} par la formation du complexe. Deuxièmement, les bandes dans la caféine à 1026 et 974 cm^{-1} et dans T.M.U. à 1003 et 901 cm^{-1} sont repoussées vers de plus hautes fréquences de 4 à 7 cm^{-1}; ces bandes sont presque entièrement dues aux liai-

sons C—N contingués aux groupes C=O. Finalement, les bandes très fortes du composant aromatique à 750-850 cm^{-1}, dues aux vibrations de déformation CH « hors du plan », prennent une fréquence plus élevée de 8 à 12 cm^{-1}.

Ces variations sont exactement celles qui accompagneraient la force particulière d'attraction postulée par Pauling [6] entre deux composants pour expliquer la formation de complexes, tels que ceux-ci, entre une molécule polarisée et une molécule polarisable. Cette force d'attraction est supposée prendre naissance de la façon suivante. Les composés aromatiques ont de grandes polarisabilités dans le plan de leur molécule. Par suite, une molécule d'un composant polarisable, toute proche et parallèle à une molécule polaire, se polarisera et stabilisera les structures de la molécule polaire qui portent des charges séparées. Ceci augmente leur contribution à l'hybride de résonance et donne naissance à un potentiel d'interaction correspondant à une force d'attraction, expliquant ainsi la formation d'un complexe stable. De plus, une modification de la distribution électronique dans ces molécules s'ensuit, et doit pouvoir être détectée dans leur spectre; en particulier les liaisons C=O de la purine auront moins de caractère de double laision et celui des liaisons C—N se trouvera augmenté; la fréquence des bandes infrarouge caractéristique de leurs vibrations de valence doit être respectivement abaissée et élevée. C'est exactement le sens des petites variations observées, ce qui suggère fortement qu'une interaction de ce type se produit.

Si la formation du complexe solide est due au type d'interaction décrit ci-dessus, les mêmes effets infrarouges devraient être observés en solution et pour les solides. Cependant comme l'interaction est un effet à courte distance, on ne peut espérer le déceler qu'en solution concentrée. Les interactions du 3, 4-benzopyrène avec T.M.U. et du 3, 4, 5, 6-dibenzocarbazole, α-naphtol et pyrène avec la caféine et T.M.U. ont, par suite, été étudiées dans le chloroforme, où des solutions relativement concentrées peuvent être utilisées.

On a trouvé un effet comparable à celui observé avec les corps solides. On a noté des glissements de bandes dans les trois mêmes régions du spectre dans le même sens. Ces changements deviennent plus petits, quand ces solutions sont diluées, indiquant ainsi la dissociation du complexe, mais des calculs exacts de grandeur, tel que le degré d'association, ne sont pas possible, car les changements spectraux ne se mesurent avec suffisamment de précision que dans les solutions les plus concentrées. Cependant en comparant les changements spectraux, effectivement déterminés pour plusieurs complexes, à la même concentration, on a observé que l'effet d'association de T.M.U. est plus grand que celui de la caféine, et l'effet, pour les composés aromatiques, se place dans l'ordre : α-naphtol $\geq$ 3, 4, 5, 6-dibenzocarbazole $>$ 3, 4-benzopyrène $>$ pyrène.

Pour l'α-naphtol et le carbazole où des liaisons hydrogène sont possibles, une partie de l'interaction peut être de ce type. La proportion de liaison hydrogène, calculée à partir du rapport des intensités des bandes XH associées et non associées, est la même dans une solution équimoléculaire de purine et de composés aromatiques que dans une solution de composés aromatiques de la même concentration totale; le déplacement de la bande XH associée, vers les basses fréquences reste cependant plus petit de 25 cm^{-1} indiquant une liaison hydrogène légèrement plus faible dans le complexe que dans le composé seul. Même là où une liaison hydrogène se produit, d'autres interactions doivent avoir lieu, car certaines variations, telles que celles des fréquences CH aromatiques, ne peuvent être dues à ce phénomène; de plus, dans le cas du pyrène et du 3, 4-benzopyrène, les liaisons hydrogènes ne sont plus possibles et toutes les variations doivent être dues à un autre type d'interaction.

Les spectres d'absorption ultraviolets montrent aussi une interaction, mais seulement en solution concentrée. Ainsi les spectres des complexes moléculaires ne peuvent pas être différenciés de la somme des absorptions des deux composants, aux concentrations utilisées pour les mesures, celles-ci étant 4.10^{-5} M pour la plupart des composés. En ajoutant un large excès de purine, le spectre de la solution, encore dû principalement aux composés aromatiques, montre une variation bathochromique et une réduction de la hauteur des maxima. Un excès de purine a pour effet de favoriser la formation de complexes à partir de l'équilibre, en vertu de la loi d'action des masses, et alors les changements de spectre, dus à la formation de complexes, deviennent apparents.

Conclusion. — A la fois à partir des spectres ultraviolets et infrarouges, on peut donc trouver qu'il existe une interaction entre les purines et les composés polycycliques de solutions concentrées. De plus les variations dans les spectres infrarouges sont les mêmes en solution et à l'état solide, et peuvent être reliés à des changements spécifiques de distribution électronique dans les molécules. Tous ces faits sont en faveur de l'explication de la formation des complexes à partir des forces d'attraction entre les deux composants, forces provenant de leur polarisation mutuelle.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Brock N., Druckrey H. et Hamperl H. — *Arch. Exp. Path. Pharmak.*, 1938, **189**, 709.

[2] Weil-Mahlerbe H. — *Biochem. J.*, 1946, **40**, 351.

[3] Neish W. J. P. — *Rec. Trav. Chim.*, 1948, **67**, 361.

[4] Booth J. et Boyland E. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **12**, 75.

[5] Burton W. R. et Richards R. E. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 1316.

[6] Pauling L. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1939, **25**, 577.

LE SPECTRE INFRAROUGE DU PYRROLE EN SOLUTION

Par P. TUOMIKOSKI.
Université d'Helsinki (Finlande).

On a trouvé que les fréquences ClH, et celles de valence OH et NH, sont des fonctions quasi linéaires de l'expression $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ solvant du [1]. Une variation négative de fréquence a été signalée, c'est-à-dire qu'un accroissement de la constante diélectrique ε abaisse la fréquence. D'autre part, on a aussi trouvé que la formation de liaison hydrogène tend à repousser les fréquences OH de déformation vers des valeurs plus élevées [2]. En vue de trouver les règles que les variations de fréquences suivent en général, le spectre infrarouge du pyrrole a été mesuré pour les états liquide et gazeux, ainsi qu'en solution des différents solvants. Le pyrrole convient à cause de sa structure moléculaire plane bien établie [3] et à cause de sa capacité de former des liaisons hydrogènes. Un spectromètre Perkin-Elmer simple faisceau muni d'un prisme de chlorure de sodium a été utilisé. Les résultats sont illustrés dans la figure 2 pour les bandes les plus intenses. Les solvants sont dans l'ordre de constante diélectrique croissante C_7H_{16}, CCl_4, C_6H_6, CS_2, $(C_2H_5)_2NH$, $CHCl_3$ et $(CH_3)_2CO$. Dans la figure, les points de la seconde colonne à droite correspondent au pyrrole liquide pur et les points vers la gauche à son état gazeux. Le diéthylamine, solvant formant des liaisons hydrogènes, est indiqué par des croix.

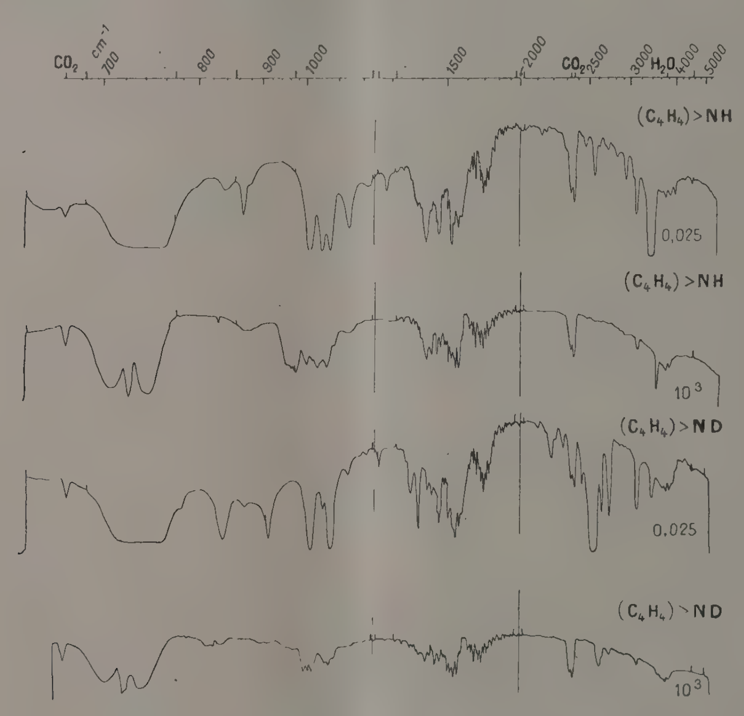


Fig. 1. — Spectre d'absorption infrarouge du pyrrole et du pyrrole ND entre 650 et 5 000 cm^{-1} à l'état liquide et à l'état gazeux presque saturé. Les longueurs des cellules sont 0,025 et 10^3 mm (température ambiante).

Des variations de fréquence positives et négatives ont été trouvées ainsi que des fréquences presque indépendantes du solvant et même des liaisons hydrogènes; il semble possible de déduire, avec l'aide de la théorie du champ réactif, le caractère général du phénomène ci-dessus. Ainsi dans le cas de vibrations de la classe A_1, où le moment de transition et le moment permanent du pyrrole coïncident en direction avec l'axe de symétrie de la molécule, l'on s'attend à ce que les constantes de force deviennent plus petites, quand la constante diélectrique croît. D'autre part, pour les classes de symétrie B_1 et B_2 un accrois-

sement correspondant devrait avoir lieu. Manifestement de tels effets sont indétectables ou masqués par les effets dus à la non-continuité du milieu dans le cas de vibrations où le groupe NH joue un rôle mineur. Ceci provient du fait que le groupe NH a le rôle principal dans la détermination du moment dipolaire de la molécule de pyrrole et que le champ réactif n'est pas homogène, étant plus intense dans les régions du groupe NH. Cependant la figure 1 peut aider à assigner les vibrations fondamentales aux fréquences, puisqu'elle donne une image de l'importance de la participation du groupe NH dans les fibrations. Elle peut aussi être utilisée pour indiquer les classes possibles de symétrie dans les cas où le sens des variations de fréquence avec la constante diélectrique peut être précisé.

Un facteur dont il faut aussi tenir compte est l'interaction interne des liaisons. Celle-ci est influencée par la non-homogénéité du champ réactif et particulièrement par la formation de liaisons hydrogènes.

Une autre méthode, par laquelle la part du groupe NH dans les vibrations peut être étudiée, sans affecter les forces interatomiques, est de transformer le groupe NH en un groupe ND. De telles mesures de contrôle par deutérisation ont été faites (*fig.* 2).

Parmi les résultats obtenus, le suivant mérite d'être signalé. La deutérisation déplace les bandes 1142 et 1048 cm^{-1} à 911 et 832 cm^{-1} respectivement. La position de la dernière bande avait été trouvée indépendante du solvant utilisé dans les limites de précision de l'expérience. L'explication peut en être trouvée dans l'annulation des effets de solvant.

La deutérisation laisse les bandes 1074 et 1013 cm^{-1}

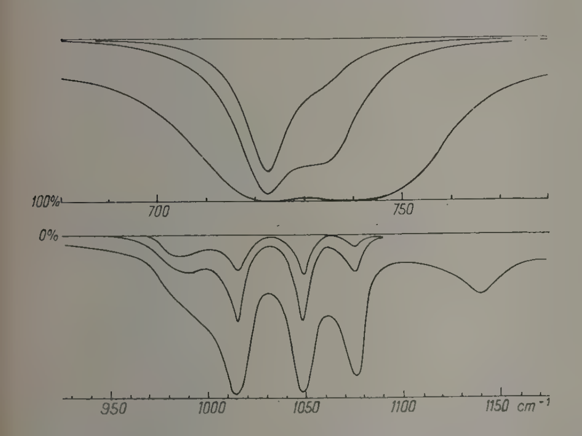


Fig. 2. — Fréquences d'absorption de la molécule de pyrrole dans des milieux de constante diélectrique différente.

dans leur position. Ceci est en accord avec l'absence de tout effet appréciable de solvant.

La bande 962 cm^{-1} du pyrrole gazeux correspond probablement à 723 cm^{-1}, dans le spectre du pyrrole ND gazeux. Le rapport des fréquences est 1,33 et la vibration est, par suite, assignée à la vibration NH de déformation. D'après la structure rotationnelle de la bande, on peut conclure que la vibration est plane. Cette attribution est confirmée encore par l'effet de solvant. Dans le pyrrole liquide cette fréquence semble avoir une faible intensité et coïncide avec la bande 1074 cm^{-1}. Cette attribution est renforcée par l'effet anormal de concentration sur cette dernière bande (*fig.* 3). Cependant l'effet du solvant

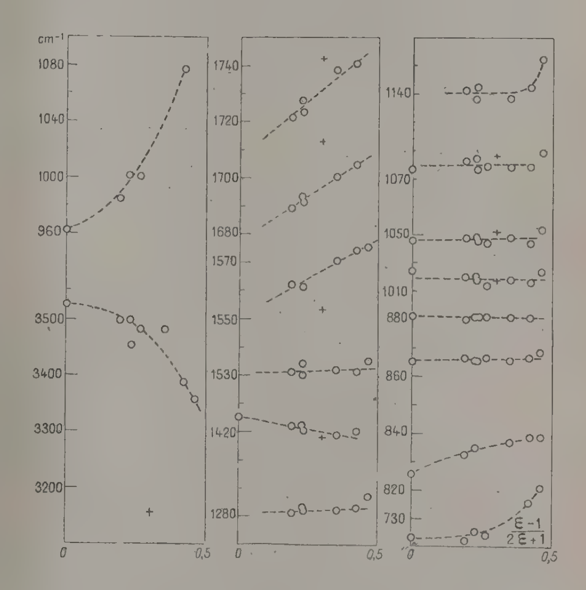


Fig. 3. — Variations d'intensité de quelques bandes d'absorption du pyrrole dans des solutions d'heptane à différentes concentrations. Épaisseur de cellule 0,1 mm.

serait anormalement fort, si l'attribution à la vibration de déformation NH était correcte [4].

La bande 723 cm^{-1} du pyrrole ordinaire correspond probablement à la bande 720 cm^{-1} du pyrrole NO. Par conséquent, la deutérisation abaisse la fréquence de 3 cm^{-1} seulement, tandis que l'association avec l'acétone l'élève à 740 cm^{-1}. Des mesures de contrôle faites avec le benzène montrent, en effet, que la bande à 672 cm^{-1}, qui correspond évidemment à la bande 723 cm^{-1} du pyrrole, [5], devient 688 cm^{-1} dans l'acétone. Ainsi dans le cas de l'interaction des molécules de pyrrole et d'acétone, on peut conclure que l'interaction ne s'effectue pas seulement entre les groupes NH et CO, mais que les groupes CO peuvent aussi influencer d'autres parties de la molécule de pyrrole. Dans des solutions d'heptane, les fréquences 722 et 736 cm^{-1}, pour les molécules libres et associées, sont parfaitement séparables (*fig.* 3).

Ces dernières fréquences sont celles d'hydrogène « en dehors du plan ». La comparaison avec le benzène montre de plus que la bande 826 cm^{-1} du pyrrole est une fréquence en dehors du plan. L'effet de solvant est positif.

Un article plus détaillé sur les recherches ci-dessus sera publié dans : *Annales Academiæ Scientiarum Fennicae.*

BIBLIOGRAPHIE.

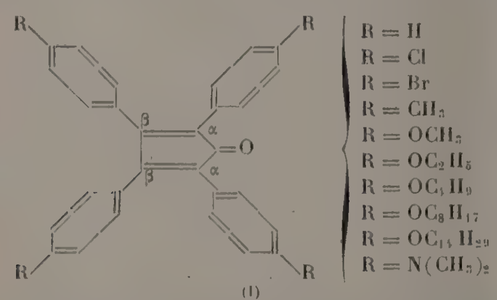
[1] West W. et Edwards R. T. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 14.
Tuomikoski P. — *Suomen Kemistilehti*, 1950, B **23**, 44; *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1054.
Jones L. H. et Badger R. M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3132.
Fuson N. et Josien M. L. — Réunion de spectroscopie moléculaire, Paris, 1953.
[2] Rodebush W. H. et Buswell A. M. — *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 219.
Colthup N. B. — *J. Oll. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 397.
Sutherland G. B. B. M. — *Disc. Graus. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 274.
[3] Wilcox W. S. et Goldstein J. H. — *J. Chem. Phys.* 1952, **20**, 1656.
Kofod H., Sutton L. E. et Jackson J. — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1467.
[4] Davies M. et Evans J. C. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 342.
[5] Lecomte J. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1946, **13**, 415.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, AVRIL 1954, PAGE 320.

LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DU TÉTRACYCLONE [1]

Par R. Norman JONES, Camille SANDORFY et D. E. TRUCKER.
Division of pure Chemistry, National Research Council, Ottawa (Canada).

Il y a deux régions d'absorption dans le spectre électronique des dérivés du tétracyclone (I) situés aux environs de 3 600 et de 5 200 Å respectivement, comme l'ont montré Coan, Trucker et Becker [2]. Celui qui est à 5 200 Å correspond probablement à une transition $n \rightarrow \pi$ qui fait intervenir les électrons d'un doublet libre de l'oxygène, l'état fondamental étant décrit essentiellement par une orbitale atomique de l'oxygène et l'état excité par une orbitale moléculaire qui s'étend sur le système conjugué.



(I)

Par conséquent cette partie du spectre électronique ne nous renseigne guère sur la structure de la molécule dans son état fondamental, ni en particulier sur l'existence d'une conjugaison entre les groupes phényles et le noyau pentagonal.

Ainsi, nous avons eu recours aux spectres infrarouges, et nous avons observé que la fréquence et l'intensité de la bande qui correspond à la vibration de valence du groupe carbonyle sont remarquablement constantes pour cette série de corps ($1\,712 \pm 3\,cm^{-1}$; ε_{max} 450 — 700, en solution de CS_2).

La bande n'est pas influencée par des substitutions (en position para) sur les groupes α-phényles, mais, par des substitutions sur les groupes β-phényles, sa fréquence se trouve légèrement modifiée et prend des valeurs entre 1 706 et 1 714 cm^{-1} [1706 pour $—N(CH_3)_2$].

On en conclut que dans l'état fondamental du tétracyclone il existe une conjugaison faible mais significative entre le noyau de cyclopentadiénone et les groupes β-phényles, tandis que la conjugaison avec les groupes α-phényles est négligeable.

[1] Publication du Département de Chimie pure du Conseil National de Recherches du Canada et du Department of Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, New-York (U. S. A.).

[2] S. B. Coan, D. E. Trucker et E. I. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 900.

EFFETS DE LA LIAISON HYDROGÈNE SUR LES VIBRATIONS DE DÉFORMATION DU GROUPEMENT HYDROXYLE DES ALCOOLS (1)

Par ALEXANDER VERRIJN STUART (2)
et G. B. B. M. SUTHERLAND,

Département of Physics, University of Michigan,
Ann Arbor, Michigan (U. S. A.).

Introduction. — Les vibrations de valence de l'hydroxyle des alcools ont été particulièrement bien étudiées, notamment en ce qui concerne les effets de la liaison hydrogène sur de telles fréquences [1]. On a porté une attention relativement moindre aux vibrations de déformation hydroxyle et, en fait, il n'y a même pas d'accord général sur l'attribution de ces fréquences [2]. Nous avons donc entrepris une étude systématique des spectres de divers alcools dans la gamme 2-15 μ, [1] pour les vapeurs, [2] pour les solutions dans des solvants inertes, [3] pour les liquides purs. Le degré de liaison hydrogène a été déterminé par l'examen des vibrations de valence voisines de 3 μ.

Si les vibrations de déformation du groupement hydroxyle dans un alcool étaient aussi discernables de la déformation CH et des modes de valence C—C et C—O, que la vibration d'allongement OH l'est des différentes vibrations de valence CH, on pourrait s'attendre à ce que les analyses de tels spectres soient relativement faciles. On s'attendrait à trouver deux fréquences de déformation OH, à savoir : *a.* une déformation dans le plan [que nous désignerons par δ'(OH)], dans laquelle l'atome d'hydrogène se meut dans le plan COH, à peu près perpendiculairement à la liaison OH; *b.* une déformation hors du plan [que nous désignerons par δ''(OH)], dans laquelle l'atome d'hydrogène se déplace à peu près perpendiculairement au plan COH et aussi à la liaison OH. Pour vérifier si ces deux fréquences sont séparables, des observations ont été faites également sur quelques alcools deutérés, c'est-à-dire des alcools, dans lesquels l'hydrogène du groupement hydroxyle a été remplacé par le deutérium. Les alcools deutérés étaient étudiés à l'état de liquides purs et à l'état de solutions dans des solvants inertes, afin que les effets de la liaison deutérium puissent également être observés.

On a généralement admis (et, en fait, cela semble raisonnable d'après l'examen de tout modèle de liaison hydrogène [3]), que les fréquences de déformation seront accrues par la liaison hydrogène contrairement aux fréquences de valence qui sont toujours abaissées par de telles interactions.

Résultats généraux. — Une série d'alcools primaires, secondaires et tertiaires a été étudiée selon les principes indiqués ci-dessus. Comme solvants inertes, on a utilisé des composés non polaires : du tétrachlorure de carbone et du sulfure de carbone.

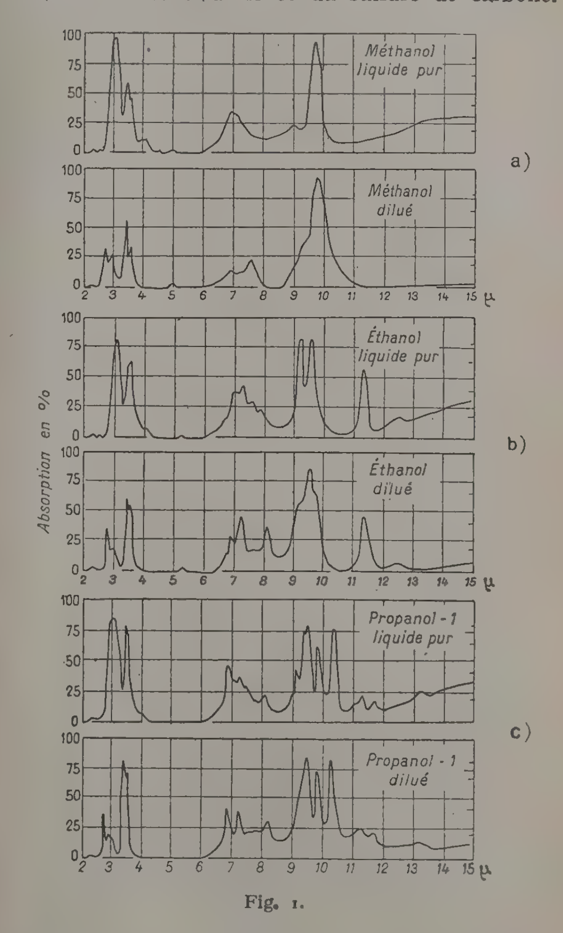


Fig. 1.

Quelques résultats typiques sont montrés par la figure 1. Les spectres du méthanol, de l'éthanol et du propanol-1 sont reproduits pour les liquides purs et pour une solution diluée (environ 0,1 mole/l). A cette concentration, un pourcentage considérable de molécules existe à l'état monomère, comme on

(1) Le texte développé de cette Communication paraîtra *in extenso* dans le *Journal of Chemical Physics* sous le titre : « The effects of Hydrogen Bonding on the Deformation Frequencies of the Hydroxyl Group in Alcohols ». Une faible partie en a déjà été publiée; elle est indiquée ici par la référence [4].

(2) Actuellement à Koninglÿke, Shell-Laboratorium, Amsterdam (Pays-Bas).

peut en juger par l'intensité de la bande caractéristique du monomère vers 2,75 μ. Quoique des bandes provenant d'autres vibrations masquent parfois les effets de dilution, on peut distinguer clairement les faits suivants :

a. Près de 1410, 1110 et 670 cm⁻¹ (c'est-à-dire 7,1 9,0 et 14,9 μ respectivement) des bandes « d'association » apparaissent, c'est-à-dire que ces bandes sont présentes pour le composé pur ou en solution concentrée, mais s'affaiblissant ou même disparaissent par dilution;

b. Dans la région 1225 cm^{-1} (région qui change considérablement de position pour les divers alcools) une bande du « monomère » très fine apparaît, c'est-à-dire est présente seulement en solution diluée ou en phase gazeuse. Dans le méthanol la bande est à la fréquence anormale de 1325 cm^{-1}.

La bande 670 cm^{-1} a été attribuée par nous [4] à la vibration δ'' (OH) perturbée par la liaison hydrogène. On peut imaginer que ce mouvement (qui, pour une molécule libre gazeuse, est une rotation gênée) est très restreint en cas d'association; il devient alors une vibration analogue aux vibrations fondamentales classiques. Dans le méthanol gazeux le « centre » de cette bande se trouve approximativement à 220 cm^{-1} et le méthanol n'a pas d'autre fréquence fondamentale au-dessous de 900 cm^{-1}. Ainsi, si la liaison hydrogène augmente toujours la fréquence de déformation, cette attribution est unique. Une preuve expérimentale indépendante est fournie par le spectre de CH_3OD et d'autres alcools deutérés, où la bande d'association 670 cm^{-1} est absente. Par contre, une bande d'association s'observe pour le méthanol deutéré à 475 cm^{-1}. Ce déplacement isotopique, illustré par la figure 2, a exactement la valeur correcte prévue pour une fréquence hydrogène séparable.

La constance même de l'apparition de la bande d'association 1410 cm^{-1}, dans plus de 25 spectres, indique que c'est un fait caractéristique des spectres des alcools associés. Il semble naturel d'attribuer cette bande à δ' (OH) des alcools à liaison hydrogène. La bande 1225 cm^{-1} est alors attribuée à δ'(OH) dans les alcools monomères puisqu'elle répond à la propriété nécessaire d'apparaître à une fréquence plus faible. Quoique ces deux bandes soient absentes dans le spectre des alcools deutérés, leurs nombres d'onde ne semblent pas avoir été réduits dans le rapport théorique $\sqrt{2}$, notamment pour le méthanol. Ceci est illustré par la figure 3, qui peut être comparée à la figure 1 (*a*). De plus, les contours des bandes voisines de 1325 et 870 cm^{-1} dans les spectres respectifs des vapeurs de CH_3OH et de CH_3OD, semblent être différents. D'autre part, l'attribution d'un δ' (OH) monomère à 1250 cm^{-1} pour l'éthanol est en accord avec l'observation d'une fréquence monomère δ' (OD) près de 890 cm^{-1} pour l'éthanol deutéré.

Quoique certains auteurs [5] pensent que la bande d'association 1110 cm^{-1} représente δ' (OH), il y a de forts arguments contre cette attribution. En prepremier lieu, les nouvelles données qui viennent d'être discutées (notamment l'apparition d'une bande près de 1400 cm^{-1} dans tous les alcools associés non deutérés) sont inexplicables. En second lieu, les spectres des alcools deutérés montrent la bande 1110 cm^{-1} seulement légèrement déplacée (à des fréquences *plus élevées*) et un très faible changement d'intensité.

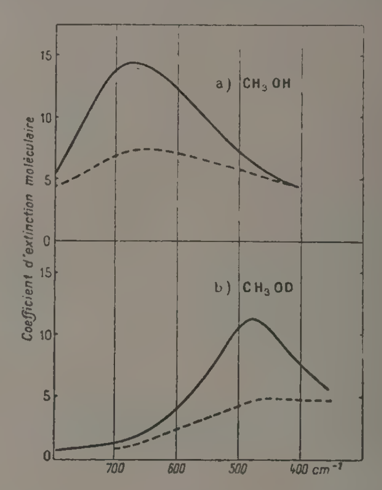


Fig. 2.

a. CH_3OH en solution à la concentration de 1,50 mole/l (——) et 0,15 mole/l (.....); *b*. CH_3OD en solution à la concentration de 1,50 mole/l (——) et 0,15 mole/l (.......).

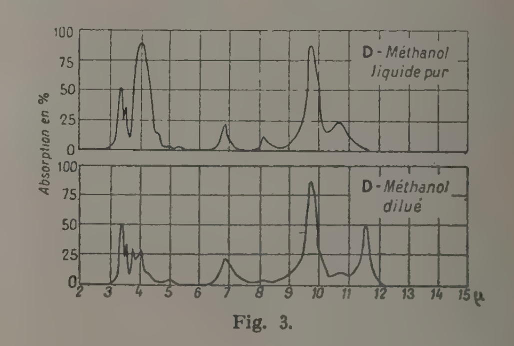


Fig. 3.

Discussion. — Une conclusion essentielle qui se dégage du présent travail semble être que la vibration δ' (OH) n'est pas une fréquence séparable, comme les fréquences ν (OH) et δ'' (OH). Ceci explique, au moins qualitativement, les complexités et les anomalies dans les changements spectroscopiques produits dans la région 1450-800 cm^{-1} par association et par deutération. Il est intéressant de constater que la même observation s'avère exacte pour la fréquence δ' (NH) du groupement amide [6]. La nature exacte de l'interaction de la vibration δ' (OH) avec les autres vibrations des molécules de divers alcools n'a pas encore été définitivement établie. Une discussion complète de ce point sera donnée dans une publication ultérieure. Notre opinion actuelle est que la bande 1110 cm^{-1} est liée à un mouvement de déformation des bandes CH adjacentes au groupement OH. Il faut noter que le présent travail indique que le méthanol montre des effets spéciaux

et diffère d'une façon marquée des autres alcools primaires normaux, qui présentent tous des effets très semblables entre eux. Ainsi, la solution du problème général des fréquences de déformation de OH des alcools est plus probablement à rechercher à partir des données sur des séries d'alcools apparentés que dans une étude développée de l'alcool méthylique, qui semble présenter son propre problème spécial d'interaction.

Effets stériques possibles. — La bande d'association de 3 μ, observée en solution diluée dans les solvants non polaires, est manifestement double La dépendance de la concentration des deux composantes n'est pas la même. Ceci a conduit différents auteurs [7] à admettre la présence simultanée de complexes moléculaires différemment liés. Cette conclusion doit être considérée avec circonspection, puisqu'aucun dédoublement semblable n'est observé pour δ' (OH) et δ'' (OH), pour le méthanol associé. Cependant, une étude détaillée de la bande d'association près de 1400 cm⁻¹ a révélé que, dans certains cas, elle apparaît comme une bande de double association et dans d'autres cas, simple. Elle apparaît double dans le cas d'alcools primaires et secondaires, et simple dans le cas du méthanol et d'alcools tertiaires. Ainsi il y a une corrélation évidente entre la bande simple et la symétrie ternaire du champ potentiel autour de l'axe CO, c'est-à-dire que dans le méthanol et les alcools tertiaires, les trois positions du groupement OH autour de l'axe CO sont équivalentes ou à peu près. Quand la bande double apparaît il y a une nette dissymétrie autour de l'axe CO. En utilisant un modèle moléculaire des alcools primaires et secondaires, on peut voir aisément que le groupement OH peut occuper trois positions, dont deux sont équivalentes et différentes de la troisième. Ainsi l'interaction de δ' (OH) avec les autres mouvements est une fois de plus nettement indiquée.

Un dédoublement semblable n'a pas encore été observé dans le cas de δ'' (OH), mais cette absence peut être due aux difficultés expérimentales rencontrées dans la région au delà de 15 μ.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] KELLNER L. — *Rep. Progr. Phys.*, 1952, **15**, 1.
[2] SUTHERLAND G. B. B. M. — *Graus. Faraday Soc. Disc.*, 1950, **9**, 274.
[3] BAUER et MAGAT M. — *J. Physique Rad.*, 1938, **9**, 319.
[4] STUART A. V. et SUTHERLAND G. B. B. M. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1977.
[5] DAVIES M. M. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 267.
[6] FRASER R. D. B. et PRICE W. C. — *Nature*, 1952, **170**, 490.
[7] ERRERA J. et MOLLET P. — *Nature*, 1936, **138**, 882.
SMITH W. et CREITZ E. C. — *Bur. Stand. J. Research*, 1951, **46**, 145.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, AVRIL 1954, PAGE 323.

TRANSITIONS DE RADIOFRÉQUENCE A DEUX QUANTA ET EFFET RAMAN

Par A. KASTLER,

Laboratoire de Physique E. N. S., Paris (France).

La méthode de résonance électrique des jets moléculaires, développée par l'équipe de Rabi à Columbia University a permis à Grabner et Hughes [1] de caractériser dans le cas de la molécule ^{85}RbF des transitions spectrales faisant intervenir deux quanta électromagnétiques. La transition observée correspond au passage entre deux niveaux d'énergie de la structure hyperfine due au moment électrique quadrupolaire du noyau $_{85}Rb$, niveaux caractérisés par les nombres quantiques

$$J = 1, \quad F_1 = \frac{3}{2} \qquad \text{et} \qquad J = 1, \quad F_1 = \frac{7}{2}.$$

Le saut correspondant du nombre quantique $F_1 = J + I_1$ (J, quantum de rotation; I_1, spin nucléaire de $_{85}Rb$) est un saut de deux unités : $\Delta F_1 = 2$. Cette transition se fait en absence de champ électrique constant, sous l'influence simultanée de deux champs électriques de fréquences différentes tel que la somme des fréquences corresponde à l'intervalle énergétique de la transition :

$$\nu_1 + \nu_2 = \frac{\Delta E}{h} = 6{,}328\, Mh_z.$$

On peut, comme l'a suggéré Rabi, interpréter la transition par le concours de deux quanta électromagnétiques $h\nu_1$ et $h\nu_2$ dont les énergies s'ajoutent pour réaliser le saut ΔE entre les niveaux d'énergie de la molécule (*fig.* 1). Un tel processus peut être rapproché d'autres phénomènes faisant intervenir deux quanta d'énergie rayonnante. Il en est ainsi dans l'effet Raman, c'est-à-dire dans la diffusion moléculaire de la lumière avec changement de fréquence. Nous savons que l'acte de diffusion peut être décrit par le mécanisme de Smékal [2] : absorption d'un

quantum lumineux incident $h\nu_1$ à partir du niveau fondamental E_k suivi de la réémission d'un quantum diffusé $h\nu_2$ amenant la molécule à un état vibratoire

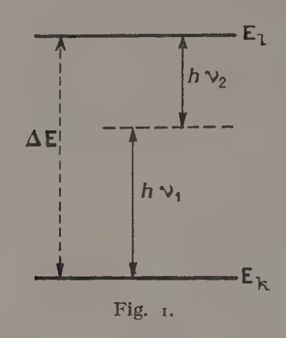


Fig. 1.

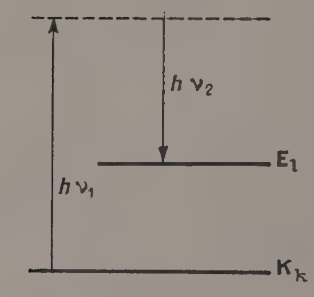


Fig. 2.

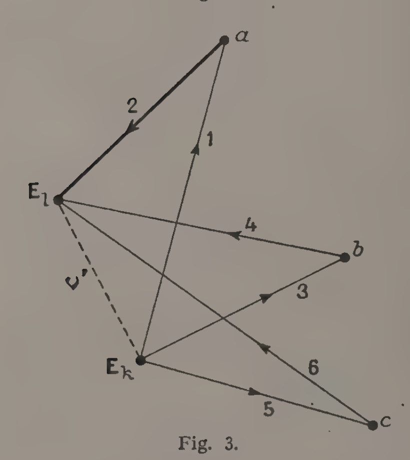


Fig. 3.

excité E_l. La fréquence Raman ν' qui correspond à l'intervalle est égale à la différence : $\nu' = \nu_1 - \nu_2$. Ici aussi il y a donc intervention de deux quanta électromagnétiques pour réaliser la transition, mais suivant que le « niveau intermédiaire » se trouve entre les niveaux E_l et E_k (transition hertzienne) ou en dehors de leur intervalle (effet Raman), cet intervalle apparaîtra comme somme ou comme différence des deux quanta d'énergie rayonnante. L'ensemble des divers mécanismes possibles avaient été discuté par Kramers et Heisenberg dans leur Mémoire fondamental conduisant à la formule de dispersion [3]. La figure 3, extraite de ce Mémoire, résume les divers cas possibles de transitions faisant intervenir deux quanta électromagnétiques, et conduisant d'un état d'énergie E_k à un état supérieur E_l. Ce rapprochement suggère les remarques suivantes :

1° Il y a lieu de chercher si la transition de la molécule Rb F du domaine hertzien peut être réalisée également par deux oscillateurs de fréquences hertziennes ν_1 et ν_2 telles que leur *différence* corresponde à l'intervalle énergétique :

$$\nu_1 - \nu_2 = \frac{\Delta E}{h}.$$

2° Le bilan de moment cinétique entre champ électromagnétique et molécule doit fournir dans les deux cas les règles de polarisation régissant les transitions à deux quanta. En particulier l'intervention de deux quanta permet une variation de $2\hbar$ du moment cinétique de la molécule (saut $\Delta J = 2$ dans l'effet Raman, saut $\Delta F = 2$ dans le cas de RbF). La règle de polarisation correspondante peut s'énoncer ainsi :

Dans le cas d'une transition additive $\left(\nu_1 + \nu_2 = \frac{\Delta E}{h}\right)$ l'intensité de la transition est grande lorsque les deux radiations ont même sens de polarisation circulaire, dans le cas d'une transition soustractive $\left(\nu_1 - \nu_2 = \frac{\Delta E}{h}\right)$ la transition n'est intense que si les deux radiations ont des polarisations circulaires inverses. Cette règle de polarisation a été mise en évidence en spectrographie Raman (inversion de polarisation circulaire des raies Raman $\Delta J = 2$, effet Hanle-Bär [4]. Il serait intéressant de vérifier la règle de polarisation dans le domaine hertzien en employant des champs électriques tournants à la place de champs oscillants rectilignes.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] GRABNER L. et HUGHES H. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 314 et 829; 1951, **82**, 561.

[2] SMEKAL A. — *Z. Physik*, 1925, **32**, 241; **34**, 81.

[3] KRAMERS H. A. et HEISENBERG W. — *Z. Physik*, 1925, **31**, 681.

[4] HANLE W. — *Naturwiss.*, 1931, **19**, 375.
BAR R. — *Naturwiss.*, 1931, **19**, 463.
KASTLER A. — *J. Physique Rad.*, 1933, **4**, 406.

ÉTUDE DE LA FRÉQUENCE C=O DU SPECTRE RAMAN DE L'ACIDE ACÉTIQUE PUR ET EN SOLUTIONS

Par Mme SUZANNE FÉNÉANT.
Laboratoire central des Services chimiques de l'État, Paris (France).

Nous avons repris [1] l'étude du spectre Raman de l'acide acétique pur à la température ordinaire. Ce spectre présente un certain nombre de raies faibles qui n'avaient pas été signalées ou si elles l'avaient été, n'avaient pas été interprétées. Nous donnons de ces raies faibles une interprétation qui est en accord avec l'étude du spectre Raman des mélanges d'acide acétique et de différents solvants : solvants organiques à caractère basique et solvants minéraux tels que l'eau et l'acide nitrique. Cette étude nous permet de déterminer notamment l'état moléculaire réel de l'acide acétique en solution dans divers solvants de caractère basique ou acide. En particulier, en étudiant spécialement la fréquence C=O, nous pouvons mettre en évidence la formation de complexes (ou associations moléculaires par liaisons hydrogène).

Fréquences C=O du spectre Raman de l'acide acétique pur. — Sur le spectre de l'acide acétique pur, nous observons trois raies attribuables au groupe carbonyle : 1670 cm^{-1} raie forte et 1715, 1760 cm^{-1} raies faibles.

Il est bien connu qu'à la température ordinaire, l'acide acétique liquide est sous forme dimère. Pour expliquer la présence sur le spectre de l'acide acétique de trois raies attribuables à la fréquence C=O, il faut admettre l'existence de deux ou plusieurs formes en équilibre.

L'étude de la fréquence C=O des spectres des mélanges d'acide acétique et des solvants organiques à caractère basique nous a conduit à penser que les molécules dimères d'acide acétique se présentent sous deux formes en équilibre, la première étant très fortement prépondérante :

```
           1670
            O.....HO
           //        \
  H3C—C               C—CH3
           \         //
            OH.....O   1670
              (A)

           1760
              O
             //
  ⇌ H3C—C
             \
              OH
                \
                 O                       (I)
                 \\ 1715
                   C—CH3
                  /
               HO
           (B)
```

Entre autres, la raie intense 1670 cm^{-1} serait attribuable aux molécules (A) et les raies faibles 1715 et 1760 cm^{-1} aux molécules (B) : 1715 serait la fréquence d'un groupe C=O lié à un hydroxyle et 1760 la fréquence d'un groupe C=O libre.

Batuev [2] qui, à notre connaissance est le seul à avoir signalé la présence des deux raies faibles voisines de la raie 1670 cm^{-1} indique des valeurs un peu différentes des nôtres : 1712 et 1740 cm^{-1}. Cet auteur attribue ces raies à des groupes C=O de molécules d'acide disposées en longues chaînes

```
...O    OH...O    OH...O    OH...O    OH...
    \\  /     \\  /     \\  /     \\  /
     C         C         C         C
     |         |         |         |
    CH3       CH3       CH3       CH3
```

Dans ce cas, il y aurait un seul groupe C=O libre pour plusieurs groupes C=O ... liés à un hydroxyle et l'on pourrait s'attendre à ce que la raie 1760 cm^{-1} caractéristique du groupe C=O libre soit beaucoup moins intense que la raie 1715 cm^{-1} des groupes *C* = o liés, ce qui n'est pas le cas, les deux raies faibles du spectre de l'acide pur étant sensiblement d'égale intensité.

Cette interprétation est en accord avec l'étude du spectre Raman de l'acide acétique à 100°.

En effet, par élévation de température, on observe sur le spectre un renforcement des raies faibles attribuables aux molécules (B). En particulier, en ce qui concerne les fréquences C=O : les deux raies faibles 1715 et 1760 cm^{-1} se renforcent par rapport à la raie voisine 1670 cm^{-1}.

Nous pensons donc qu'une élévation de température favorise la formation de molécules (B), c'est-à-dire le déplacement vers la droite de l'équilibre (I) dont d'ailleurs la réaction gauche-droite est évidemment endothermique.

Spectres Raman de l'acide acétique en solution dans divers solvants organiques. — Nous avons étudié [3], les spectres Raman des mélanges d'acide acétique et de différents solvants organiques, entre autres nitrométhane, éther, acétonitrile, dioxane, chloroforme, tétrachlorure de carbone, alcool méthylique. L'examen des résultats montre que l'on peut distinguer deux types de solvants suivant qu'ils mettent en évidence ou non une interaction entre l'acide acétique et les solvants. Dans le deuxième cas se placent le tétrachlorure de carbone et le chloroforme, dans le premier cas se placent les autres solvants.

Modification du spectre de l'acide acétique en solu-

tion dans le nitrométhane, l'éther, l'acétonitrile, le dioxane. — Nous avons étudié les spectres des mélanges à deux concentrations (c représentant la concentration moléculaire de l'acide acétique dans le mélange) : $c = 0{,}38$ et $0{,}20$.

Nous observons, par dilution croissante de l'acide acétique dans l'un ou l'autre de ces solvants, un renforcement sensible des raies attribuées aux molécules (B). En particulier, en ce qui concerne les fréquences $C{=}O$, il y a renforcement des deux raies 1715 et 1760 cm^{-1} par rapport à 1670 cm^{-1}. Lorsque la dilution augmente, la raie 1760 cm^{-1} devient elle-même plus intense que 1715 cm^{-1} (comparaison pour un même solvant entre les spectres des mélanges de concentrations différentes : $c = 0{,}38$ et $0{,}20$).

Notons que si le phénomène observé est qualitativement le même sur les quatre solvants étudiés, il ne se manifeste pas avec la même intensité dans tous les cas. D'après l'examen des spectres on placerait ainsi les solvants envisagés par ordre d'interaction croissante avec l'acide acétique : nitrométhane, éther, acétonitrile, dioxane.

Interprétation de ces résultats. — Ces solvants présentant un caractère certain de basicité par rapport à l'acide acétique, on peut penser que l'interaction se fait entre un groupe OH libre de l'acide acétique et un atome d'oxygène ou d'azote porteur d'électrons du solvant suivant les schémas suivants :

$$H_3C{-}C\begin{matrix}{/\!\!/}O\ldots\ldots HO\diagdown\\ \diagdown OH\ldots\ldots O{/\!\!/}\end{matrix}C{-}CH_3$$

(A)

$$\rightleftharpoons\quad H_3C{-}C\begin{matrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown OH\end{matrix}\;\cdots\; O{=}C(OH){-}CH_3$$

(B)

$$H_3C{-}C\begin{matrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown OH\end{matrix}\;\cdots\; O{=}C(-CH_3){-}HO \;\leftarrow\; O:$$

ces assemblages moléculaires peuvent donner :

$$H_3C{-}C\begin{matrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown OH\end{matrix}\;\leftarrow\;:O$$

L'équilibre (I) est déplacé vers la droite par suite de la solvatation des molécules (B) sur le groupe hydroxyle : d'où affaiblissement de la raie 1670 cm^{-1} et renforcement des raies 1715 et 1760 cm^{-1}. De plus le nombre des molécules (B) solvatées allant croissant, ces molécules peuvent donner des molécules *monomères* solvatées ne possédant plus qu'une seule fréquence $C{=}O$ (à 1760 cm^{-1}), ce qui explique le renforcement de 1760 cm^{-1} par rapport à 1715 cm^{-1} dans le cas des solutions diluées.

En ce qui concerne le dioxane, son interaction avec l'acide acétique est d'autant plus intense que sa molécule peut complexer deux fonctions oxhydriles. On constate en effet que pour $c = 0{,}38$ (solution relativement concentrée en acide acétique) la raie 1670 cm^{-1} caractéristique des molécules (A) a presque totalement disparu et l'on peut penser qu'à cette concentration, il ne reste pratiquement plus que des molécules (B) solvatées. Ces résultats ont été confirmés par une étude cryosocpique.

Cas de l'alcool méthylique. — Son interaction avec l'acide acétique se manifeste d'une façon différente de celle des autres solvants que nous venons d'examiner. En effet, la modification concernant les fréquances $C{=}O$ du spectre de l'acide pur sur le spectre d'un mélange de concentration $c = 0{,}12$ (pour lequel nous avons vérifié que la réaction d'estérification n'avait pas lieu) est la suivante : Il y a disparition non seulement de la raie 1670 cm^{-1}, mais aussi de la raie 1760 cm^{-1} avec renforcement notable de la seule raie 1715 cm^{-1}.

Une modification analogue a lieu dans le cas des mélanges d'acide acétique et d'eau. Nous verrons que dans ce cas nous sommes conduit à associer deux molécules d'eau, l'une à l'oxygène, l'autre au groupe OH du groupe carboxyle de la molécule monomère d'acide acétique. Dans ce cas également, la disparition de la fréquence 1760 cm^{-1} caractéristique d'un groupe $C{=}O$ libre nous conduit à penser qu'une molécule d'alcool se fixe sur ce groupe $C{=}O$ des molécules (B); il nous semble plus vraisemblable pour conserver à l'acide acétique son caractère d'acide de fixer également comme dans le cas de l'eau, une autre molécule d'alcool sur le groupe OH :

$$H_3C{-}C\begin{matrix}{/\!\!/}O\ldots\ldots HO{-}CH_3\\ \diagdown OH\ldots OH{-}CH_3\end{matrix}$$

Spectres Raman des mélanges d'acide acétique et d'eau. — Nous avons étudié les spectres des mélanges dans tout le domaine des concentrations [4]. Quand on passe de l'acide pur aux mélanges d'acide acétique et d'eau de différentes concentrations, la principale modification à noter sur les spectres est relative aux fréquences $C{=}O$.

Les trois fréquences $C{=}O$ du spectre de l'acide pur se modifient ainsi : Lorsque la teneur en eau augmente, l'intensité de la raie 1670 cm^{-1} diminue tandis que se renforce celle de la raie 1715 cm^{-1}. Pour un mélange correspondant à $(AcOH)^2H_2O$ (87 pour 100 en concentration pondérale) les deux raies apparaissent sur l'enregistrement avec des intensités à peu près égales. Sur le spectre d'un mélange équimoléculaire, la raie 1670 cm^{-1} subsiste mais moins intense que 1715 cm^{-1}. Sur le spectre d'un mélange correspondant à AcOH, $2\,H_2O$ (63 pour 100) 1670 cm^{-1} a totalement disparu. Quant à la raie 1760 cm^{-1}, elle subsiste, mais très faible jusque sur le spectre d'un mélange à 45 pour 100 (correspondant à AcOH $4\,H_2O$).

Notre interprétation de ces résultats est la suivante : Lorsqu'on ajoute de l'eau à de l'acide acétique, une molécule d'eau se fixe sur le groupe OH d'une double molécule (B). Ceci déplace l'équilibre (I) vers la droite. Ainsi s'explique la disparition de la raie 1670 cm^{-1} et le renforcement de 1715 cm^{-1} attribuable aux molécules (B). Toutefois, comme il n'y a pas renforcement concomitant de la raie 1760 cm^{-1} [attribuable également aux molécules (B)], mais disparition de celle-ci, on est conduit à penser qu'une autre molécule d'eau se fixe sur le groupe C=O libre des molécules (B) donnant lieu à une forme solvatée ($B.2H_2O$) en solution aqueuse

$$(B) + 2H_2O \rightarrow H_3C{-}C(=O\ldots H_2O)(OH\ldots O{=}C(OH\ldots OH_2){-}CH_3)$$

Les deux fréquences C=O d'un dimère (B) ainsi solvaté doivent être très voisines et pratiquement indiscernables l'une de l'autre. Par suite, la seule fréquence C=O qui subsiste sur les spectres des solutions aqueuses d'acide acétique est 1715 cm^{-1}, fréquence faible du spectre de l'acide pur que nous avons attribuée eu groupe C=O lié à une hydroxyle dans le dimère (B).

Lorsque la dilution augmente, l'étude cryoscopique de ces solutions montre que dans les solutions très diluées, l'acide acétique est sous forme monomère. Comme la seule fréquence C=O qui subsiste sur les spectres est toujours 1715 cm^{-1} on doit conclure que la rupture des molécules dimère $B.2H_2O$ se fait avec fixation d'une molécule d'eau sur les groupes C=O et OH ainsi libérés : Sinon il apparaîtrait, entre autres, une fréquence d'un groupe C=O libre. Et ainsi, en solution diluée, l'acide acétique doit être sous forme de molécule monomère dihydratée

$$H_3C{-}C(=O\ldots H_2O)(OH\ldots O{=}C(OH\ldots OH_2){-}CH_3) + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3C{-}C(=O\ldots H_2O)(OH\ldots OH_2)$$

Ainsi, dans la mesure où l'interprétation des trois fréquences C=O observées sur le spectre de l'acide pur est correcte, l'étude des spectres Raman des mélanges d'acide acétique et d'eau permet de conclure à la formation d'abord d'un monohydrate (sous forme de molécules dimères) puis d'un dihydrate de l'acide acétique lorsque la dilution va en croissant. Ce point a d'ailleurs été complètement précisé et confirmé dans un travail relatif à une description quantitative de ces mélanges d'après les résultats de l'étude cryoscopique [1]. Cette interprétation diffère de celle qui avait été faite par Traynard [5].

Spectres Raman des mélanges d'acide acétique et d'acide nitrique. — Enfin, dans le cas des mélanges de l'acide acétique avec un acide fort tel que l'acide nitrique, les spectres Raman mettent en évidence, la disparition (dès qu'un peu d'acide nitrique est ajouté à l'acide acétique) de la raie 1760 cm^{-1} caractéristique d'un groupe C=O libre, et le renforcement de la raie 1715 cm^{-1}. Ceci peut s'interpréter par la formation d'un complexe entre le groupe C=O libre de l'acide acétique et le groupe OH de l'acide nitrique suivant le schéma :

$$H_3C{-}C(=O\ldots HONO_2)(OH)$$

Ce complexe a d'ailleurs été mis en évidence par d'autres méthodes physico-chimiques [6], [7] et il est caractérisé entre autres, sur le spectre Raman, par des bandes —OH à 2 730 et 3 320 cm^{-1}.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Fénéant S. — *Mém. Serv. Chim. de l'État*, 1952, **37**, 297.
[2] Batuev. — *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1946, **52**, 401; 1946, **53**, 507.
[3] Fénéant S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 240.
[4] Fénéant S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1292.
[5] Traynard. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 316.
[6] Miskidjan et Trifonov. — *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 1947, **17**, 1033.
[7] Miskidjan et Trifonov. — *J. Gen. Chem.*, 1947, **17**, 1231 et 2216.

ÉTUDE DE L'EXALTATION DE L'INTENSITÉ DES RAIES RAMAN EN FONCTION DE LA CONJUGAISON

Par Mlle Monique HARRAND,
Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne, Paris (France).

On constate facilement que l'intensité des spectres Raman est très différente suivant la substance étudiée : c'est pourquoi ayant remarqué que les corps possédant plusieurs doubles liaisons fournissaient des spectres intenses, j'ai cherché à définir les relations pouvant exister entre l'intensité du spectre Raman et la structure de la molécule étudiée. J'ai comparé les spectres de corps différant entre eux par le nombre et la position des doubles ou triples liaisons et par la nature des atomes ainsi liés. Cette étude a été faite

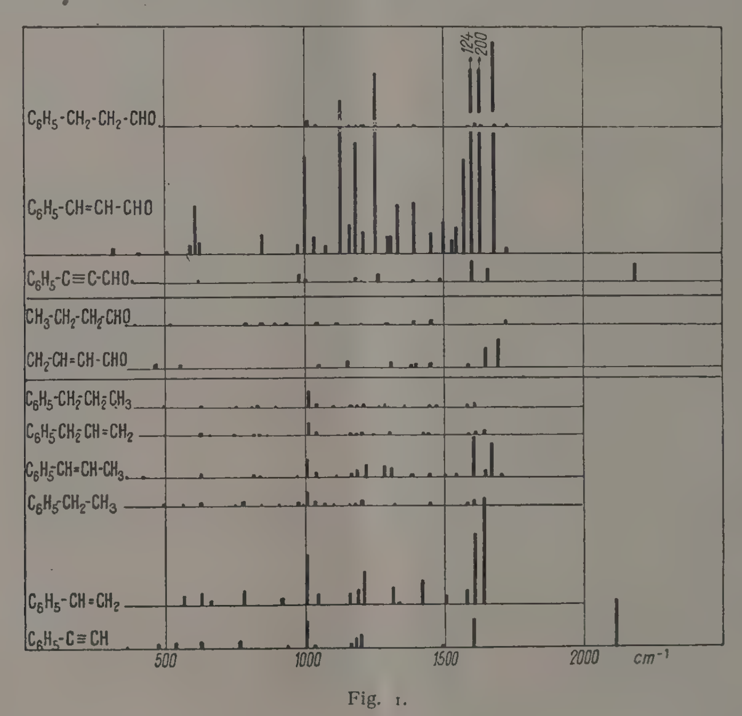


Fig. 1.

non seulement du point de vue qualitatif, mais surtout du point de vue quantitatif et elle a porté sur des liquides organiques aliphatiques et aromatiques : carbures, aldéhydes et éthers-sels [1].

1° Considérons d'abord les intensités des raies Raman données par un éclairement unité de la substance. Sur les figures 1, 3 et 4 les raies Raman sont représentées par des traits de hauteur proportionnelle à leur intensité. La figure 1 montre que le styrolène ($C_6H_5—CH=CH_2$), qui possède une double liaison de plus que l'éthylbenzène ($C_6H_5—CH_2—CH_3$), a un spectre beaucoup plus intense que ce dernier, mais si l'on remplace la double liaison par une triple liaison, l'exaltation n'est plus aussi grande (phénylacétylène $C_6H_5—C\equiv CH$). Dans les carbures à chaîne plus longue, on peut faire varier la position de la double liaison. Si la double liaison C=C est en bout de chaîne (allylbenzène), le spectre est aussi faible que celui du propylbenzène, mais si la double liaison est conjuguée avec les liaisons du noyau benzénique, le spectre est exalté. Donc l'existence d'une double liaison dans une molécule ne suffit pas à donner un spectre intense, il faut qu'il y ait conjugaison. J'ai vérifié que l'exaltation de l'intensité a lieu même si les doubles liaisons conjuguées unissent des atomes de nature différente, en comparant les spectres Raman de l'aldéhyde butyrique ($CH_3—CH_2—CH_2—CHO$) et de l'aldéhyde crotonique ($CH_3—CH=CH—CHO$) (ce dernier possède une double liaison C=O conjuguée à une double liaison C=C).

J'ai voulu voir si une conjugaison plus étendue

entraînait une exaltation plus importante : dans l'aldéhyde phénylpropylique les groupes non saturés C_6H_5 et CO sont séparés par deux groupes CH_2 et le spectre est faible, mais, si les deux groupes C_6H_5 et CO sont conjugués par l'intermédiaire d'une double ou d'une triple liaison, l'intensité des spectres correspondants est très exaltée (la double liaison produisant une plus grande exaltation que la triple liaison). Dans le spectre de l'aldéhyde cinnamique, les raies sont de 20 à 400 fois plus intenses que celles de l'aldéhyde phénylpropylique (*fig.* 2) : l'exaltation est très grande car la conjugaison s'étend sur une chaîne plus longue.

Que se passe-t-il si la conjugaison, qui est la cause de l'exaltation, est détruite par empêchement stérique ? En remplaçant dans le styrolène l'atome d'hydrogène en α du noyau par le radical tertiobutyle très encombrant $C(CH_3)_3$, la double liaison de la chaîne ne peut plus se placer dans le plan du noyau : la conjugaison n'existe plus et le spectre Raman de l'α-tertiobutylstyrolène est très faible; on n'observe plus l'exaltation présentée par le styrolène.

La structure spatiale de la molécule joue donc un rôle important et j'ai étudié l'influence de la position de quelques radicaux substitués sur l'intensité du spectre d'une molécule conjuguée : le cinnamate d'éthyle ($C_6H_5—CH=CH—COO—C_2H_5$). Le corps obtenu en remplaçant l'atome d'hydrogène en α de CO par un radical CH_3, donne un spectre affaibli par rapport à celui du cinnamate non substitué

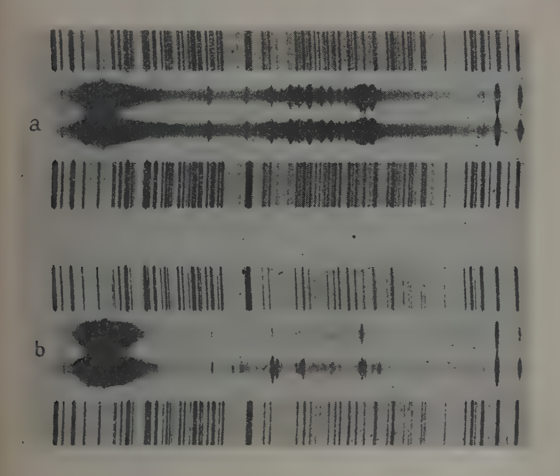


Fig. 2.

a. Aldéhyde cinnamique (pose de 15 h); *b.* Aldéhyde phénylpropylique (pose de 56 h).

(*fig.* 3); l'affaiblissement est beaucoup plus important dans le spectre du corps substitué en β. Le spectre de l'αβ-diméthylcinnamate d'éthyle est aussi faible que celui du corps non conjugué (phénylpropionate d'éthyle). Si l'on construit les modèles des molécules en tenant compte de l'encombrement des atomes, on constate que les molécules ne peuvent pas être planes et que le dérivé α est plus gauche que le dérivé β, alors que c'est le spectre du dérivé β qui est plus faible que celui du dérivé α. Donc ici pour expliquer les variations d'intensité il faut faire intervenir d'autres causes que l'empêchement stérique.

Avec les chlorures de cinnamyle, la perturbation

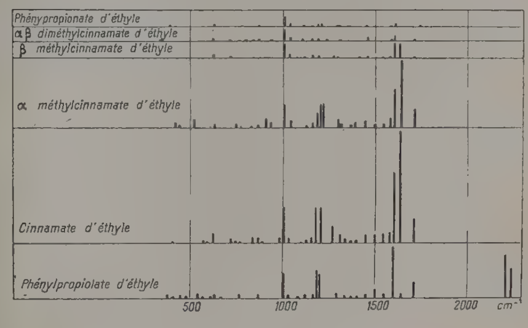


Fig. 3.

apportée par les substitutions sur la chaîne et sur le noyau benzénique n'est pas très importante, sauf pour le dérivé méthylé en para dont le spectre est très exalté et pour le dérivé méthylé en β dont le spectre, au contraire, est très faible [2].

2° Si maintenant nous rapportons les intensités des raies Raman r à l'intensité de la raie Rayleigh R, nous constatons qu'en général ces intensités relatives $\frac{r}{R}$ sont les mêmes pour la plupart des raies homologues d'une famille de molécules. C'est pourquoi on peut dire que, mises à part certaines raies, l'intensité de l'ensemble du spectre Raman varie comme l'intensité de la raie Rayleigh.

Dans la figure 4 nous voyons que la raie à 1 005 cm^{-1} du noyau benzénique a sensiblement la même intensité dans les carbures conjugués et non conjugués. Mais il y a certaines raies qui font exception et pour lesquelles une exaltation particulière s'ajoute à l'exaltation générale du spectre définie par l'intensité de la raie Rayleigh. Ces raies très exaltées par la conjugaison sont les suivantes : la raie à 1605 cm^{-1} du noyau benzénique et les raies caractéristiques des liaisons $C=C$, $C=O$ et $C\equiv C$. Les relations trouvées pour l'ensemble du spectre régissent encore cette exaltation particulière : les liaisons multiples doivent être conjuguées pour qu'il y ait exaltation de l'intensité et la raie de double liaison a une intensité plus grande que la raie de triple liaison; l'empêchement stérique détruit l'exaltation : la raie de $C=C$ est à peine visible dans le spectre de l'α-tertiobutylstyrolène; l'exaltation est plus importante si la conjugaison s'étend sur un plus grand nombre d'atomes; la déconjugaison par les groupes CH_3 se fait sentir sur l'intensité des raies envisagées : la raie de $C=C$ qui est forte dans le cinnamate d'éthyle, est à peine visible dans l'αβ-diméthylcinnamate d'éthyle.

3° Puisque l'intensité du spectre Raman varie comme celle de la raie Rayleigh, j'ai étudié les variations de l'intensité R et du facteur de dépolarisation ρ de la raie Rayleigh avec la conjugaison. R augmente quand il y a conjugaison, l'accroissement étant plus grand avec une double liaison qu'avec une triple liaison : par exemple si pour l'éthylbenzène $R = 1$,

pour le styrolène $R = 3,32$ et pour le phénylacétylène $R = 2,14$. Si la double liaison n'est pas conjuguée avec le noyau benzénique, R ne varie pas : la valeur de R est pratiquement la même pour le propylbenzène et l'allylbenzène (1 et 0,92), alors que pour le propénylbenzène $R = 2,50$. L'exaltation a encore lieu si les liaisons sont hétérogènes : aldéhyde butyrique $R = 1$, aldéhyde crotonique $R = 2,24$.

La substitution d'un groupe CH_3 à un atome d'hydrogène du cinnamate d'éthyle en α ou en β de CO affaiblit la diffusion Rayleigh : si pour le cinnamate $R = 1$, pour les dérivés méthylés en α, β et $\alpha\beta$, R vaut respectivement 0,52, 0,26 et 0,24. On obtient des résultats identiques avec les chlorures de cinnamyle substitués. Si $R = 1$ pour le chlorure de cinnamyle, pour les chlorures méthylés sur la chaîne en α, $R = 0,71$, et en β, $R = 0,35$. La méthylation sur le noyau en ortho donne $R = 0,65$, en méta $R = 0,93$, en $oo'p$ $R = 0,92$, mais le dérivé en para donne une valeur plus grande : $R = 1,66$. Les rapports des valeurs de R pour les dérivés α et β des méthylcinnamates d'éthyle et des chlorures de méthylcinnamyle sont égaux et valent 2,0.

La variation du facteur de dépolarisation ρ suit des lois analogues : ρ croît avec la conjugaison, mais ici la double liaison augmente moins ρ que la triple liaison; exemples : éthylbenzène, $\rho = 0,45$; styrolène, $\rho = 0,60$; phénylacétylène, $\rho = 0,63$ et : phénylpropionate d'éthyle, $\rho = 0,59$; cinnamate, $\rho = 0,74$; phénylpropiolate, $\rho = 0,82$. En ce qui concerne la dépolarisation, elle augmente même si la double liaison n'est pas conjuguée, l'augmentation étant

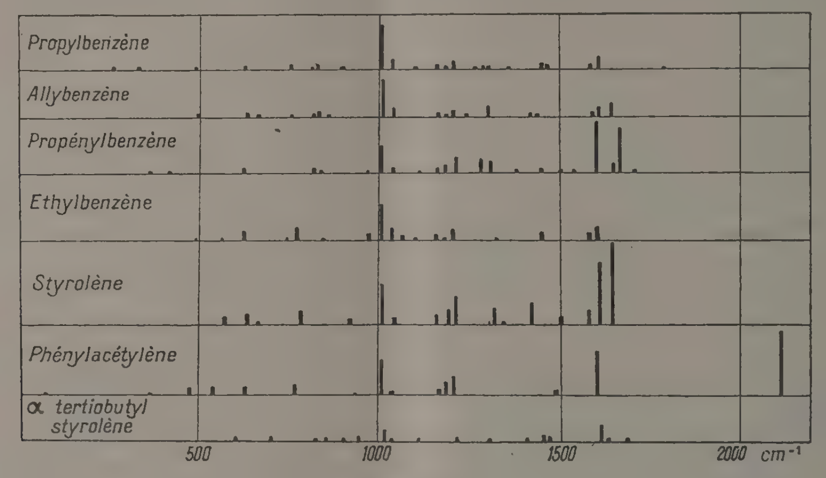


Fig. 4.

cependant beaucoup plus forte dans les cas de conjugaison : propylbenzène, $\rho = 0,46$; allylbenzène, $\rho = 0,58$; propénylbenzène, $\rho = 0,78$.

Dans le cas des méthylcinnamates d'éthyle, le dérivé α a un facteur de dépolarisation (0,77) supérieur à celui du cinnamate (0,74), mais pour les dérivés α et $\alpha\beta$, ρ est plus faible (0,62 et 0,60); ces dernières valeurs sont très voisines de celle du corps non conjugué $\rho = 0,59$ (phénylpropionate d'éthyle).

Cette exaltation des intensités est donc liée à la conjugaison, c'est-à-dire à la délocalisation des électrons π dont l'effet est d'augmenter la polarisabilité et l'anisotropie de la molécule. Dans le cas de la diffusion Rayleigh, si l'on compare deux molécules du type *cis*-butadiène, l'une ayant ses doubles liaisons supposées isolées et l'autre les ayant conjuguées, le calcul des polarisabilités moyennes et des anisotropies montre que la deuxième doit avoir une intensité de diffusion Rayleigh supérieure à celle de la molécule non conjuguée. Les rapports calculés varient entre 2,2 et 4,4 suivant la structure des molécules envisagées. Ces résultats sont bien de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Pour plus de détails, se reporter à HARRAND M. — *Ann. Physique*, 1953, **8**, 126-168.

[2] HARRAND M. et MARTIN H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953 **236**, 192.

SPECTRE D'ABSORPTION VISIBLE ET ULTRAVIOLET DE L'OXYGÈNE COMPRIMÉ JUSQU'A 1 500 ATMOSPHÈRES

Par J. ROBIN et S. ROBIN,
Laboratoire des Hautes Pressions (Bellevue)
et Laboratoire de Physique-Enseignement (Sorbonne) Paris, (France).

On sait que le spectre de l'oxygène comprimé [1], [2], [3] et liquide [4] présente d'une part une série de bandes diffuses dans le proche infrarouge, le visible et l'ultraviolet proche, et, d'autre part, un spectre de bandes triples dans l'ultraviolet moyen (entre 2 400 et 3 000 Å) dont l'intensité croît considérablement avec la fréquence et qui remplace le spectre de bandes interdites $^3\Sigma_u^+ - {}^3\Sigma_g^-$ de Herzberg au delà de quelques atmosphères.

On sait également qu'une étude à basse pression de ces bandes, pour l'oxygène comprimé pur et mélangé à divers gaz étrangers, a permis de les classer en trois catégories :

1° Celles dont le coefficient d'extinction maximum ε_m (défini par

$$\varepsilon_m = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_0}{I},$$

l étant l'épaisseur de gaz absorbant) varie proportionnellement à la pression partielle de l'oxygène (loi de Beer) et reste indépendant de la pression partielle d'un gaz étranger. Ces bandes sont attribuées à des transitions interdites dans les molécules O_2 ($^1\Sigma - {}^3\Sigma$ et $^1\Sigma - {}^3\Sigma$); les longueurs d'onde des plus intenses sont comprises entre 6 500 et 13 000 Å.

2° Les bandes pour lesquelles ε_m varie proportionnellement au carré de la pression partielle d'oxygène et reste indépendant de la pression partielle d'un gaz étranger. Ces bandes, dont les longueurs d'onde observées sont comprises entre 3 000 et 6 500 Å, sont attribuées à des transitions électroniques doubles simultanées dans les molécules $(O_2)_2$ formées au moment du choc de deux molécules O_2; ces transitions interdites étant les mêmes que dans le cas précédent.

3° Les bandes pour lesquelles ε_m varie proportionnellement au carré de la pression partielle d'oxygène et proportionnellement à la pression partielle d'un gaz étranger. Elles comprennent le spectre de bandes triples compris entre 2 400 et 3 000 Å que l'on a attribué à des transitions interdites ($^3\Delta_u - {}^3\Sigma_g^-$) induites par choc dans les molécules O_2 ([1] et [5]). Cette interprétation est confirmée par le fait que la limite de convergence de ce spectre est la même que celle des bandes de Herzberg (2 425 Å) et correspond à une dissociation des molécules O_2 en deux atomes normaux ^3P). A haute température (1100°, 80 atm) on observe une disparition des triplets [6] avec apparition des bandes de Schuman-Runge dues à des transitions permises ($^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$) dans des molécules O_2 et dont la limite de convergence se situe plus loin dans l'ultraviolet (1759 Å) et correspond à une dissociation de la molécule O_2 en un atome normal (^3P) et un atome excité (^1D).

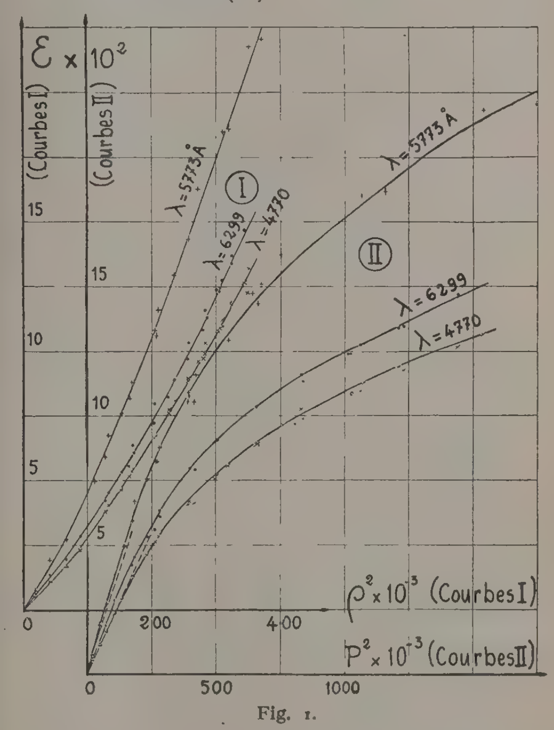


Fig. 1.

Nous avons jugé utile de poursuivre à des pressions plus élevées les mesures déjà faites à basse pression; il nous semblait en effet peu probable que les lois de variation de ε_m proportionnellement à P^2 restent valables aux pressions élevées (une étude de la bande induite 1556 cm⁻¹ de l'oxygène comprimé [7] nous avait montré que les ε de cette bande ne sont plus proportionnels à P^2, ni au carré ρ^2 de la densité pour quelques centaines d'atmosphères) et, d'autre part, il paraissait intéressant de vérifier si la position du maximum et la forme des bandes qui varient peu à basse pression restent encore les mêmes aux pressions élevées.

Dans ce qui suit nous exposons nos premiers résultats; ceux-ci portent seulement sur l'étude des deuxième et troisième groupes précédemment envisagés, avec l'oxygène pur comprimé jusqu'à 1500 atm

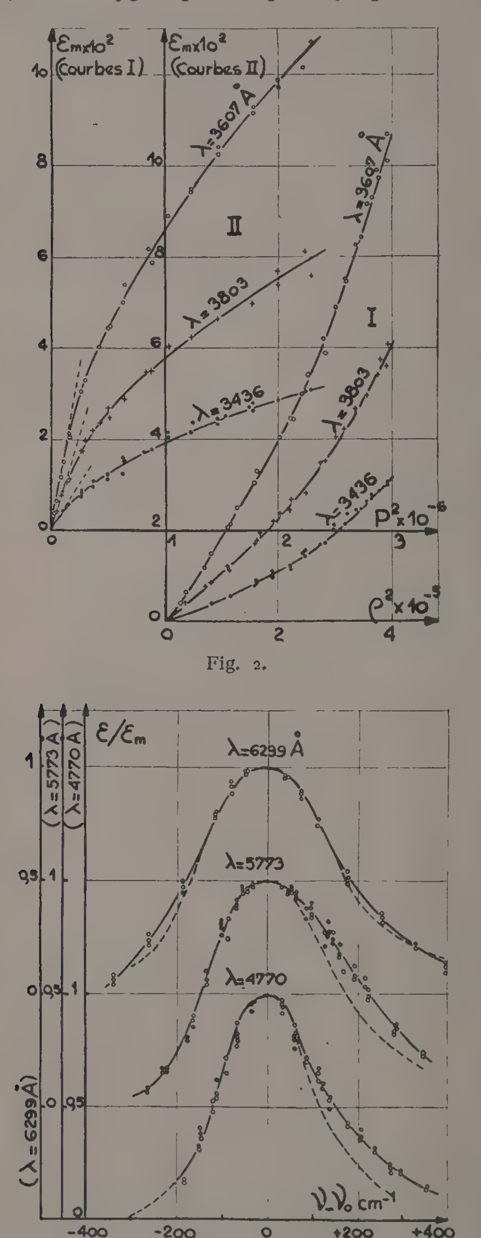


Fig. 2.

Fig. 3.

à la température ordinaire [8]. L'étude du premier groupe et l'influence des gaz étrangers et de la température sont actuellement en cours. L'appareillage de compression a été déjà décrit [9]; on procède par détente du gaz préalablement liquéfié dans un réservoir en acier plongé dans l'air liquide. Les épaisseurs de gaz étudiées varient de 0,2 à 50 cm; plusieurs échantillons d'oxygène commercial de diverses puretés nous ont donné des résultats comparables.

Sur la figure 1 on représente les variations de ε_m en fonction de P^2 (courbes II) et de ρ^2 (courbes I) [1] pour les bandes visibles 4 770, 5 773 et 6 299 Å; sur la figure 2 on représente des courbes analogues pour les bandes ultraviolettes 3 436, 3 607 et 3 803 Å (en pointillé : extrapolation des résultats obtenus par Salow et Steiner [2] pour 10^{-3} $P^2 < 35$). On voit que ε_m croît moins vite que P^2 mais légèrement plus vite que ρ^2. Les figures 3 et 4 représentent les profils des différentes bandes obtenues en portant le rapport $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}$ en fonction du nombre d'ondes ν mesuré

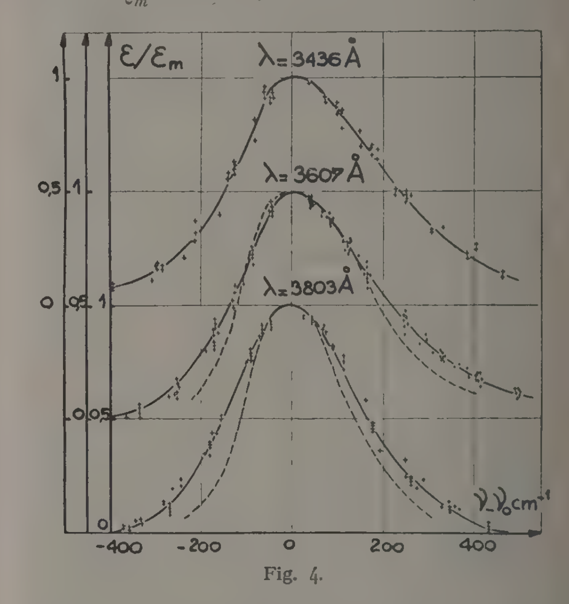


Fig. 4.

à partir du sommet de chacune d'elles, pour diverses pressions comprises entre 800 et 1300 atm pour les bandes visibles (*fig.* 3) et entre 500 et 1500 atm pour les bandes ultraviolettes (*fig.* 4); nous avons représenté en pointillé les profils obtenus par Salow et Steiner pour des pressions inférieures à 150 atm. La position des maxima et la forme de ces profils varie peu sous l'influence de la pression; un léger élargissement est possible mais n'a pu être mis en évidence avec certitude dans l'intervalle de nos mesures; cependant la comparaison de nos profils obtenus aux environs de 1000 atm avec ceux obtenus par Salow et Steiner aux environs de 100 atm et par Herman [11] aux environs de 10 atm met en évidence une légère déformation sous l'influence de la pression.

Les résultats obtenus avec les bandes triples montrent que celles-ci perdent leur structure aux pressions élevées (*fig.* 5); les courbes II et III de la figure 5 montrent en outre qu'elles perdent de leur netteté lorsque la pression croît, et tendent à se fondre dans

[1] Les densités ρ en amagats ont été calculées d'après les mesures de E. H. Amagat [9].

une absorption continue. Nous n'avons pu mettre en évidence aucun déplacement des maxima centraux de ces triplets dont la position a été comparée à la raie 2 537 Å du mercure superposée aux spectres d'absorption. Les variations des coefficients d'absorption de quelques maxima sont représentés sur la figure 6 en fonction de P^2 et sur la figure 7 en fonction de ρ^2. On voit que les ε_m varient encore légèrement plus vite que ρ^2 mais moins vite que P^2 (les variations se rapprocheraient plutôt d'une loi linéaire en P au delà ne 300 atm, comme d'ailleurs pour les bandes diffuses). Nous n'avons pas pu comparer quantitativement nos résultats à ceux de Finkelnburg et Steiner [1], leurs données ne permettant pas de calculer ε.

Toutes les bandes étudiées ici (2e et 3e groupe) sont attribuées à des transitions interdites induites

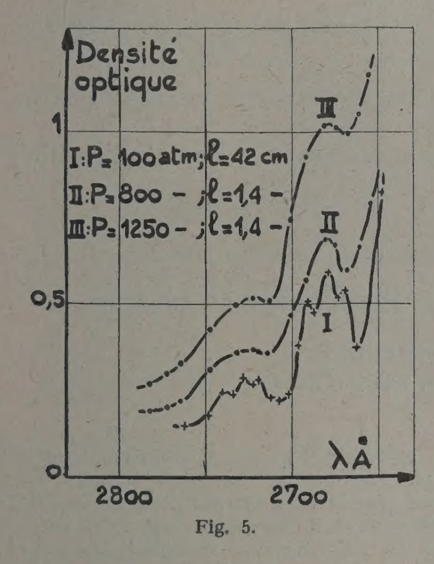


Fig. 5.

par les chocs de deux molécules; aux fortes densités on devrait donc s'attendre à une variation de ε_m proportionnellement à ρ^2; cependant il est possible que les chocs simultanés entre plusieurs molécules O_2 renforcent la probabilité de ces transitions, ce qui pourrait expliquer une variation de ε_m plus rapide que celle de ρ^2; il est possible aussi qu'aux fortes densités se produise une influence du covolume ou des perturbations dues aux forces intermoléculaires bien que celles-ci semblent peu importantes pour les niveaux d'énergie correspondant aux bandes diffuses dont la position et le profil varient peu avec la pression. Il est intéressant de comparer les résultats exposés ici avec ceux obtenus pour la bande 1556 cm^{-1} de l'oxygène également induite par chocs et pour laquelle nous avons aussi trouvé une variation peu importante du profil; pour cette bande, ε_m croît moins vite que ρ^2 aux pressions élevées; cependant il s'agit là d'une bande de vibration tandis que les bandes étudiées ici sont toutes attribuées à des transitions électroniques; il est probable d'ailleurs que le mécanisme de l'effet de la pression n'est pas le même dans les deux cas. En ce qui concerne les bandes

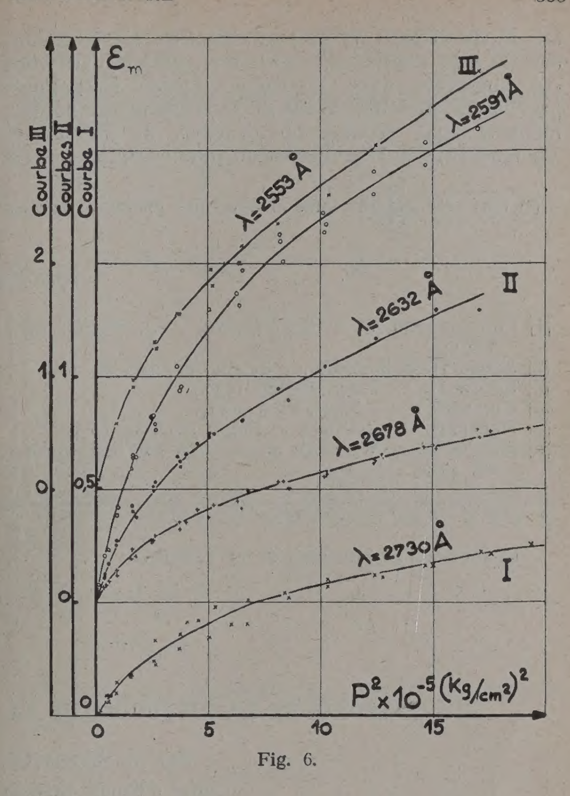


Fig. 6.

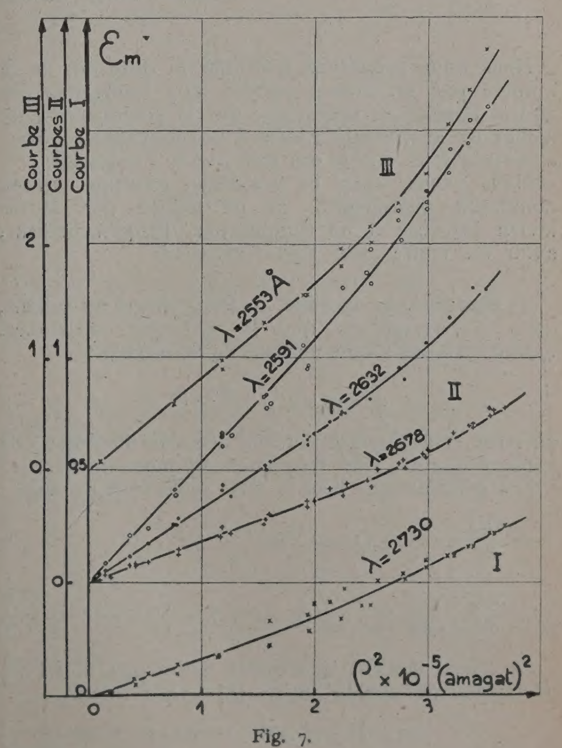


Fig. 7.

triples, la disparition de leur structure aux pressions élevées à la température ordinaire, alors qu'elles ont été observées avec l'oxygène liquide [12], laisse prévoir un effet important de la température conformément aux récentes observations de Herzog et Wieland [6] (²). Une discussion plus complète pourra être faite seulement lorsque les études actuellement en cours (effet de température et des gaz étrangers, étude des bandes du premier groupe et de l'absorption continue qui s'étend dans l'ultraviolet de Schuman) seront suffisamment avancées.

(²) Ceci est conforme aux observations effectuées sur les bandes induites dans CO_2 au laboratoire du Professeur Ketelaar et qui ont fait l'objet d'une Communication à ce Congrès.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Finkelnburg W. et Steiner W. — *Z. Physik*, 1932, **79**, 69.
[2] Salow H. et Steiner. — *Z. Physik*, 1936, **99**, 137.
[3] Salow H. — *Thèse*, Berlin, 1935.
[4] Guillien R. — *Thèse*, Paris, 1937.
[5] Herzberg G. — *Canad. J. Phys.*, 1953, **31**, 657.
[6] Herzog A. et Wieland K. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, 432.
[7] Coulon R., Oksengorn B., Robin S. et Vodar B. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 63.
[8] Robin J. et Robin S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 793.
[9] Robin S. — *Thèse*, Paris, 1951; *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 145.
[10] Amagat E. H. — *Ann. Chim. Phys.*, 1893, **29**, 68.
[11] Herman L. — *Ann. Phys.*, 1939, **11**, 548.
[12] Ciechomski L. — *Thèse*, Fribourg, 1910.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, AVRIL 1954, PAGE 334.

THÉORIE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR UN CRISTAL CUBIQUE

Par J. BARRIOL et J. CHAPELLE,
Centre d'Études Cristallographiques, Nancy (France).

Nous nous proposons d'étudier la diffusion de la lumière par un cristal parfait sous l'influence des ondes d'agitation thermique qui le sillonnent. Afin d'éliminer la difficultés dues à la biréfringence, nous n'envisagerons que le cas des cristaux cubiques.

Nous avons repris ce problème, examiné par de nombreux chercheurs, en particulier par Motulevich [1], car il ne semble pas, jusqu'à présent, avoir été traité assez rigoureusement.

1. Hypothèses de base.

— Pour alléger les calculs, nous n'envisagerons que la diffusion antistokes, déterminée par l'onde élastique progressive :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \, e^{2\pi i(\nu t - \vec{\chi}.\vec{r} + \beta)}$$

où r est la distance à l'origine des coordonnées, $\vec{\chi}$ le vecteur d'onde, ν la fréquence du mouvement.

Les déformations liées à cette onde sont du type :

$$x_x = \frac{\partial u_x}{\partial x} = -2\pi i \chi_x u_{0x} \, e^{2\pi i(\nu t - \vec{\chi}.\vec{r} + \beta)},$$

. . . .

$$x_y = \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} = -2\pi i(\chi_x u_{0y} + \chi_y u_{0x}) \, e^{2\pi i(\nu t - \vec{\chi}.\vec{r} + \beta)}.$$

Le cristal devient légèrement anisotrope, et admet un tenseur des susceptibilités $[k]$ de la forme :

$$[k] = k_0 + [\eta] \, e^{2\pi i(\nu t - \vec{\chi}.\vec{r} + \beta)},$$

où k_0 représente la susceptibilité du cristal non déformé. Lorsque la longueur d'onde acoustique est assez grande vis-à-vis des dimensions de la maille cristalline pour qu'on puisse assimiler les déformations à des déformations statiques, les composantes de $[\eta]$ sont données par des expressions du type (2) :

$$\eta_{xx} = -\frac{in^4}{2}[p_{11}\chi_x u_{0x} + p_{12}(\chi_y u_{0y} + \chi_z u_{0z})],$$

. . . .

$$\eta_{xy} = -\frac{in^4}{2} p_{44}(\chi_x u_{0y} + \chi_y u_{0x}).$$

Il est alors possible de traiter la diffusion de la lumière dans le cristal en étudiant la propagation d'une onde électromagnétique dans le milieu que nous venons de caractériser par son tenseur des susceptibilités.

2. Théorie électromagnétique de la diffusion par une onde élastique.

— Les équations de Maxwell s'écrivent, en posant $1 + 4\pi k_0 = \varepsilon_0$,

$$\operatorname{curl} \vec{H} = \frac{\varepsilon_0}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\frac{\partial}{\partial t}[\eta]\,\vec{E}\, e^{2\pi i(\nu t - \vec{\chi}.\vec{r} + \beta)},$$

$$\operatorname{curl} \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t}.$$

L'idée fondamentale (3) consiste à considérer les

divers champs comme la superposition du champ $\vec{E}_0$, $\vec{H}_0$ existant dans le cristal non déformé, et d'un champ $\vec{E}_1$, $\vec{H}_1$ qui rend compte des phénomènes de diffusion. On a alors :

$$\mathrm{curl}\left(\vec{H}_0+\vec{H}_1\right)=\frac{\varepsilon_0}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\vec{E}_0+\vec{E}_1\right)+\frac{4\pi}{c}\frac{\partial}{\partial t}[\eta]\left(\vec{E}_0+\vec{E}_1\right)e^{2\pi i(\nu t-\vec{\chi}.\vec{r}+\beta)},$$

$$\mathrm{curl}\left(\vec{E}_0+\vec{E}_1\right)=-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\vec{H}_0+\vec{H}_1\right).$$

Lorsqu'on se borne aux termes du premier ordre par rapport aux déformations, on obtient :

$$\mathrm{curl}\,\vec{H}_1=\frac{\varepsilon_0}{c}\frac{\partial\vec{E}_1}{\partial t}+\frac{4\pi}{c}\frac{\partial}{\partial t}[\eta]\vec{E}_0\,e^{2\pi i(\nu t-\vec{\chi}.\vec{r}+\beta)},$$

$$\mathrm{curl}\,\vec{E}_1=-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{H}_1}{\partial t}.$$

Si l'on suppose l'onde incidente plane et monochromatique, soit

$$\vec{E}_0=\vec{A}\,e^{2\pi i(\nu_0 t-\vec{k}_0.\vec{r})}.$$

Les équations de Maxwell s'écrivent finalement :

$$\left.\begin{aligned}\mathrm{curl}\,\vec{H}_1&=\frac{\varepsilon_0}{c}\frac{\partial\vec{E}_1}{\partial t}\\&\quad+\frac{4\pi}{c}\frac{\partial}{\partial t}[\eta]\vec{A}\,e^{2\pi i[(\nu+\nu_0)t-(\vec{\chi}+\vec{k}_0).\vec{r}+\beta]},\\\mathrm{curl}\,\vec{E}_1&=-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{H}_1}{\partial t}.\end{aligned}\right\}\quad(1)$$

Ces équations sont celles qui apparaissent lorsqu'on étudie le champ qui provient d'une distribution connue de polarisation soit :

$$\vec{P}_1=[\eta]\vec{A}\,e^{2\pi i[(\nu+\nu_0)t-(\vec{k}_0+\vec{\chi}).\vec{r}+\beta]}.\qquad(2)$$

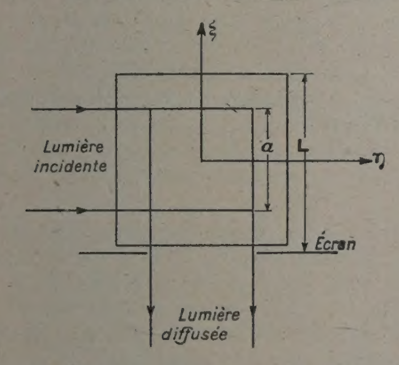


Fig. 1. — Conditions d'éclairement et d'observation.

Nous nous placerons dans le cas de la diffusion parallèle.

Le volume diffusant sera supposé un cube de côté a et le cristal un cube de côté L (*fig.* 1).

Nous nous proposons d'évaluer l'intensité de la lumière diffusée dans la direction définie par le vecteur unitaire $\vec{n}$ à une distance R du cristal pratiquement infinie (*fig.* 2).

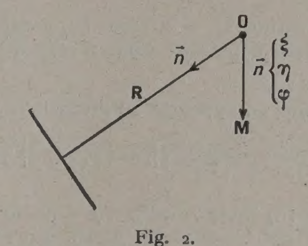


Fig. 2.

Quel que soit le procédé utilisé, (calcul du vecteur de Hertz ou utilisation des résultats connus sur le rayonnement du dipole), on est conduit à calculer le moment électrique total induit dans le cristal, soit :

$$\vec{Z}=[\eta]\vec{A}\iiint e^{2\pi i\left[(\nu_0+\nu)\left(t-\frac{R-r.\vec{n}}{v}\right)-(\vec{k}_0+\vec{\chi}).\vec{r}+\beta\right]}\times d\xi\,d\eta\,d\zeta.$$

On voit ainsi apparaître la fréquence de diffusion $\nu'=\nu_0+\nu$ et le vecteur d'onde de diffusion

$$\vec{k'}=\frac{\nu'\vec{n}}{v}.$$

Lorsqu'on pose

$$\vec{M}=\vec{k'}-\vec{k}_0-\vec{\chi},$$

on obtient :

$$\vec{Z}=[\eta]\vec{A}\,J\,e^{2\pi i\left(\nu' t-\frac{R}{v}+\beta\right)},$$

avec

$$J=\iiint_{\text{volume diffusant}}e^{2\pi i\vec{M}.\vec{r}}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta.$$

Pour un volume diffusant constitué par un cube de côté x, on trouve :

$$J=a^3\,\frac{\sin\pi M_1 a}{\pi M_1 a}\,\frac{\sin\pi M_2 a}{\pi M_2 a}\,\frac{\sin\pi M_3 a}{\pi M_3 a},\qquad(3)$$

M_1, M_2, M_3 étant les composantes de M sur Oξ, η, ζ. Cette expression passe par un maximum très accentué lorsque la condition classique $\vec{M}=0$ est vérifiée.

On obtient alors :

$$\frac{I'}{I_0}=\frac{16\pi^4\nu'^4}{c^4A^2}\left|\vec{n}\times\left([\eta]J\vec{A}\right)\right|^2,$$

avec

I', intensité de la lumière diffusée par une onde acoustique;

$I_0=\dfrac{c\sqrt{\varepsilon_0}\,A^2}{8\pi}$, intensité de la lumière incidente;

c, vitesse de la lumière dans le vide.

3. Étude de l'intensité diffusée par un faisceau de lumière parallèle. — Il convient de sommer l'expression précédente pour toutes les ondes élastiques qui sillonnent le cristal. Nous tiendrons compte du fait que les ondes pratiquement actives s'écartent peu de la condition $\vec{M} = 0$. Nous supposerons que $[\eta]$ garde une valeur constante égale à celle que fournit la relation $\vec{M} = 0$.

On aura donc, en appelant I l'intensité de diffusion :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\Sigma I'}{I_0} = \frac{16\pi^4\nu'^4}{c^4 A^2}\left|\vec{n}\times\left([\eta]\vec{A}\right)\right|^2 \Sigma J^2. \qquad (4)$$

La relation (3) montre qu'il n'y a pas de difficultés à former ΣJ^2 pour toutes les ondes qui sillonnent le cristal, au lieu de se limiter à l'étroit domaine d'ondes acoustiques actives satisfaisant à la condition $\vec{M} \neq 0$.

Les vecteurs de propagation $\vec{\chi}$ (χ_1, χ_2, χ_3) correspondant aux diverses ondes acoustiques ne sont pas quelconques. Il semble donc logique de ne retenir que les ondes qui correspondent à un système d'ondes stationnaires dans le cristal. Si celui-ci est assimilé à un cube de côté L, on obtient les conditions :

$$\chi_1 = \frac{n_1}{2L}, \qquad \chi_2 = \frac{n_2}{2L}, \qquad \chi_3 = \frac{n_3}{2L},$$

où n_1, n_2, n_3 sont trois nombres entiers positifs. Les extrémités de ces divers vecteurs d'onde constituent un réseau cubique simple de côté $\frac{1}{2L}$, ce qui correspond à une maille $\frac{1}{8V}$, en posant $L^3 = V$ = volume du cristal.

Il est toujours possible de choisir L assez grand pour qu'une onde élastique existant réellement soit aussi voisine que l'on veut de la condition $\vec{M} = 0$. ΣJ^2 a pour valeur approchée

$$\frac{1}{4} 8V \iiint J^2\, \mathrm{d}M_1\, \mathrm{d}M_2\, \mathrm{d}M_3 \quad \left(\text{espace des } \vec{\chi}\right).$$

On obtient ainsi

$$\Sigma J^2 = 2Va^3.$$

L'expression (4) devient :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{32\pi^4\nu'^4}{c^4 A^2}\left|\vec{n}\times\left([\eta]\vec{A}\right)\right|^2 Va^3.$$

4. Détermination de l'amplitude des ondes d'agitation thermique. — L'énergie associée à chaque onde acoustique est très sensiblement égale à $\frac{kT}{2}$ aux températures usuelles. On a donc :

$$\frac{1}{2}\rho V 4\pi^2\nu^2 u_0^2 = \frac{kT}{2},$$

où ρ représente la densité du cristal.

$$\chi^2 u_0^2 = \frac{kT}{4\pi^2\rho V v^2}.$$

Les termes du type χu_0 interviennent dans le tenseur $[\eta]$. On voit ainsi que le volume V du cristal s'élimine et que l'intensité diffusée est proportionnelle au volume a^3 de cristal éclairé.

Lorsqu'on applique les formules établies précédemment au cas particulier examiné par Leontowich et Mandelstram [2] sur le chlorure de sodium, on tombe sur les résultats obtenus par ces auteurs.

5. Influence de la longueur d'onde sur l'intensité diffusée. — L'analyse que nous venons de faire montre qu'il serait faux de supposer une sorte de « diffusion sélective » de la lumière par les ondes d'agitation thermique, comme pourrait le laisser penser la théorie quantique simplifiée du phénomène. Toutes les longueurs d'onde correspondant à un étroit intervalle spectral sont également diffusées, de sorte que la diffusion moléculaire suit bien la loi en $\frac{1}{\lambda^4}$.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] MOTULEVICH. — *C. R. Acad. Sc. U.S.S.R.*, 1947, **2**, 390.
[2] LEONTOWICH et MANDELSTRAM. — *Physik Z. Sowiet Union*, 1932, **1**, 317.
[3] BRILLOUIN. — *Actualités Scientifiques et Industrielles*, 1933, **59**.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. 145094 IMP. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1954.